



TESIS - SK142502

# **SINTESIS DAN KARAKTERISASI Sn-ZIF-8 SERTA APLIKASINYA SEBAGAI KATALIS PADA REAKSI ESTERIFIKASI**

LUH AMI YULIANTIKA  
1413 201 206

DOSEN PEMBIMBING  
Dra. Ratna Ediati, M.S. Ph.D.

PROGRAM MAGISTER  
BIDANG KEAHLIAN KIMIA ANORGANIK  
JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2016



THESIS - SK142502

# **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Sn-ZIF-8 AND THE APPLICATIONS AS CATALYST IN ESTERIFICATION REACTION**

LUH AMI YULIANTIKA  
1413 201 206

SUPERVISOR  
Dra. Ratna Edianti, M.S. Ph.D.

MAGISTER PROGRAM  
EXPERTISE FIELD OF INORGANIC CHEMISTRY  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2016



**Tesis disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar  
Magister Sains (M.Si)**

**Di  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
oleh:**

**LUH AMI YULIANTIKA  
NRP. 1413201206**

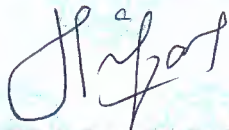
**Tanggal Ujian: 2 Februari 2016  
Periode Wisuda : Maret 2016**

**Disetujui oleh:**



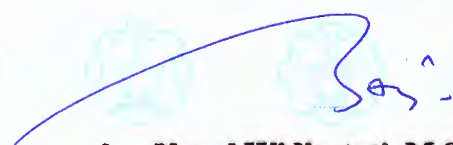
**1. Dra. Ratna Edianti, M.S., Ph.D.  
NIP. 19600622 198603 2 002**

**(Pembimbing)**



**2. Dr. Afifah Rosyidah, M.Si.  
NIP. 19730112 199802 2 001**

**(Penguji)**



**3. Nurul Widiastuti, M.Si., Ph.D.  
NIP. 19710425 199412 2 001**

**(Penguji)**



**Direktur Program Pascasarjana,**

**Prof. Ir. Djauhar Manfaat, M.Sc, Ph.D.  
NIP. 19601202 198701 1 001**

## SINTESIS DAN KARAKTERISASI Sn-ZIF-8 SERTA APLIKASINYA SEBAGAI KATALIS PADA REAKSI ESTERIFIKASI

Nama mahasiswa : Luh Ami Yuliantika  
NRP : 1413 201 206  
Pembimbing : Dra. Ratna Ediati, M.S., Ph.D.

### ABSTRAK

Pada penelitian ini telah disintesis ZIF-8 yang dimodifikasi dengan penambahan ion logam Sn(II) (Sn-ZIF-8) dengan variasi 2,5%; 5%; 7,5%, 10%; dan 15% menggunakan metode solvothermal. Sintesis Sn-ZIF-8 menggunakan prekursor seng nitrat, 2-metilimidazol, dan ion logam Sn dalam pelarut DMF. Material hasil sintesis dikarakterisasi dengan XRD, FTIR, SEM-EDX, adsorpsi-desorpsi N<sub>2</sub>, dan TGA. Hasil karakterisasi dari XRD, FTIR, dan SEM menunjukkan bahwa struktur dan morfologi Sn-ZIF-8 memiliki kesamaan dengan ZIF-8. Hasil karakterisasi TGA menunjukkan stabilitas termal Sn-ZIF-8 sedikit lebih tinggi dibandingkan dengan ZIF-8. Sedangkan hasil adsorpsi-desorpsi N<sub>2</sub> menunjukkan luas permukaan Sn-ZIF-8 lebih kecil dibandingkan dengan ZIF-8. Material hasil sintesis diuji aktivitasnya sebagai katalis pada reaksi esterifikasi asam oleat dengan gliserol dan esterifikasi PFAD (*palm fatty acid distillate*). Hasil uji aktivitas menunjukkan bahwa Sn-ZIF-8 tidak aktif untuk katalis pada reaksi esterifikasi asam oleat dengan gliserol tetapi aktif pada reaksi esterifikasi PFAD.

**Kata kunci** : ZIF-8, solvothermal, modifikasi MOF, katalis, gliserol monooleat, esterifikasi



# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Sn-ZIF-8 AND THE APPLICATIONS AS CATALYST IN ESTERIFICATION REACTIONS

By : Luh Ami Yuliantika  
Student Identity Number : 1413 201 206  
Supervisor : Dra. Ratna Edianti, M.S., Ph.D.

## ABSTRACT

Sn(II)-doped ZIF-8 have successfully been obtained by solvothermal method in DMF solvent with variations of Sn(II) used were 2,5%; 5%; 7,5%, 10%; and 15%. The precursors used were zinc nitric, 2-methylimidazole, and Sn metal ion. The products were characterized by XRD, FTIR, SEM-EDX, Nitrogen adsorption-desorption, and TGA. The characterization results of XRD, FTIR and SEM-EDX showed the structures of Sn-ZIF-8 obtained were isostructural to ZIF-8. TGA results showed Sn-ZIF-8 has higher thermal stability than ZIF-8. Adsorption-desorption of N<sub>2</sub> analysis indicated smaller specific surface area because of adding Sn<sup>2+</sup>. The activities of products were tested as catalyst in esterification reaction of oleic acid with glycerol and PFAD (palm fatty acid distillate). However, Sn-ZIF-8 was inactive in esterification reaction of oleic acid and glycerol but active for esterification of PFAD

**Keywords** : ZIF-8, solvothermal, MOF modification, catalyst, glycerol monooleate, eaterification.

## KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadiran Ida Sang Hyang Widhi Wasa yang telah melimpahkan rahmat-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan tesis dengan Judul “**Sintesis dan Karakterisasi Sn-ZIF-8 serta Aplikasinya sebagai Katalis pada Reaksi Esterifikasi**” yang merupakan prasyarat untuk menyelesaikan program Magister (S-2) di Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam.

Penyusunan tesis ini dapat diselesaikan karena adanya kerjasama dari berbagai pihak, oleh karena itu pada kesempatan ini penulis ingin menyampaikan terimakasih kepada:

1. Dra. Ratna Ediati, M.S., Ph.D. selaku Dosen Pembimbing yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama penyusunan tesis ini.
2. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc. selaku Ketua Jurusan Kimia FMIPA ITS.
3. Prof. Dr. Mardi Santoso selaku Kaprodi S2 Kimia FMIPA ITS.
4. Lukman Atmaja, Ph.D. selaku kepala Laboratorium Kimia Material dan Energi Kimia FMIPA ITS.
5. Seluruh dosen dan karyawan Jurusan Kimia FMIPA ITS atas segala ilmu dan dedikasinya.
6. I Wayan Gunawan, S.Pd. dan Ni Ketut Karmi, kedua orang tua penulis yang selalu memberikan motivasi dan doanya serta mendukung segala fasilitas yang dibutuhkan penulis.
7. I Kadek Agus Indrawan dan Komang Adi Wahyu Septiawan, kedua adik penulis yang selalu memberikan semangat dan dukungan.
8. Seluruh keluarga besar yang juga selalu memberikan motivasi dan doanya kepada penulis dari awal mulai masuk di ITS hingga saat ini.
9. Teman-teman seperjuangan Program S2 Kimia dan para sahabat yang memberikan banyak pembelajaran dan motivasi selama masa perkuliahan maupun dalam menyelesaikan tesis ini.
10. Teman-teman tim riset MOF yang berjuang bersama-sama dan memberi banyak pembelajaran selama melakukan penelitian.



11. Serta berbagai pihak yang telah membantu penulis dalam menyelesaikan tesis ini.

Penulis menyadari bahwa tesis ini tidak lepas dari kekurangan dan masih jauh dari sempurna, maka dari itu penulis terbuka terhadap saran dan kritik yang membangun. Semoga tesis ini memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca.

Surabaya, Januari 2016

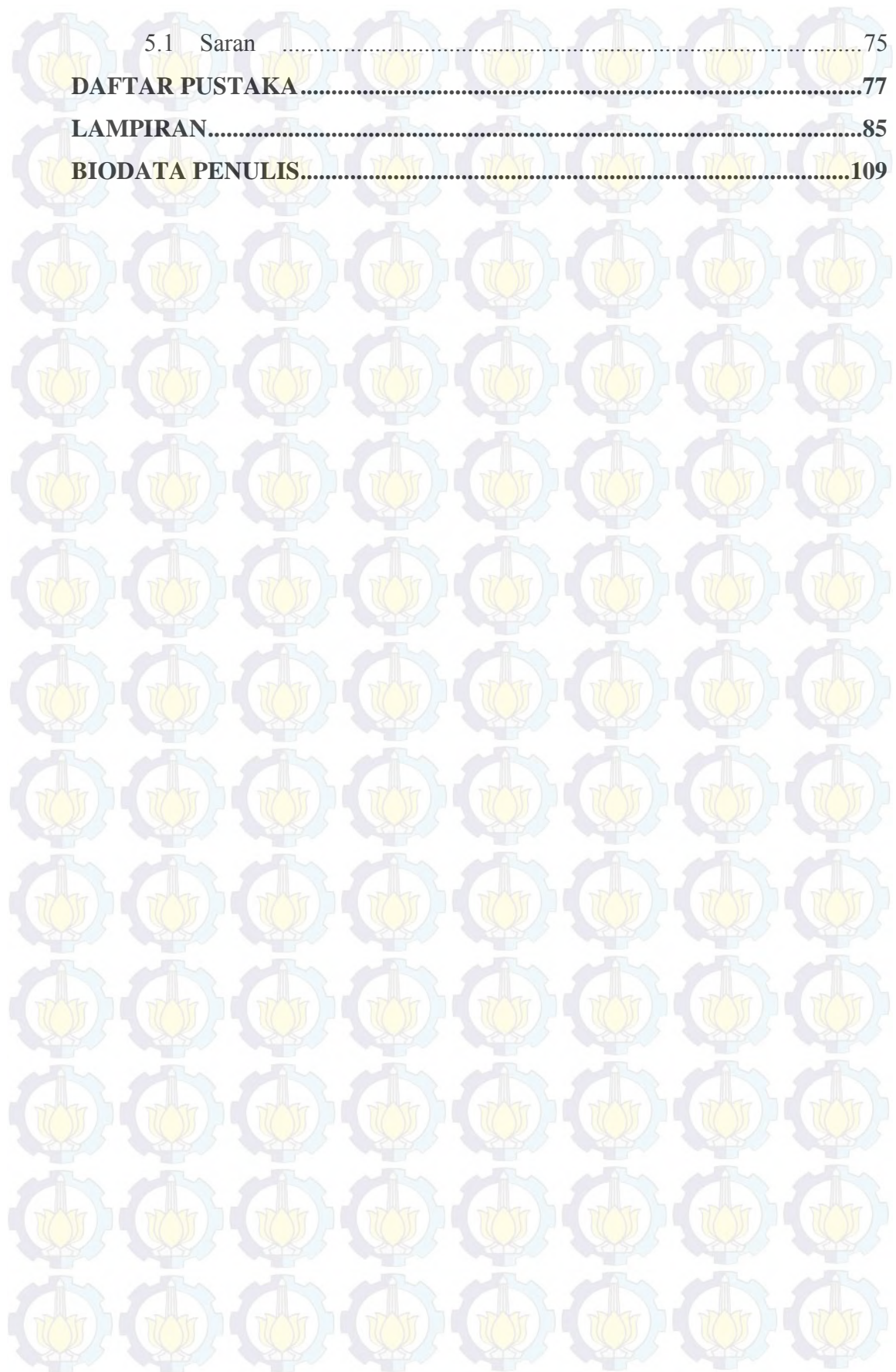
Penulis

## DAFTAR ISI

<b>HALAMAN JUDUL .....</b>	<b>i</b>
<b>LEMBAR PENGESAHAN .....</b>	<b>iii</b>
<b>ABSTRAK .....</b>	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>v</b>
<b>KATA PENGANTAR.....</b>	<b>vi</b>
<b>DAFTAR ISI.....</b>	<b>viii</b>
<b>DAFTAR GAMBAR.....</b>	<b>x</b>
<b>DAFTAR TABEL .....</b>	<b>xi</b>
<b>BAB 1 PENDAHULUAN .....</b>	<b>1</b>
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	4
1.3 Tujuan Penelitian.....	5
1.3 Batasan Masalah .....	5
1.5 Manfaat Penelitian.....	5
<b>BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA .....</b>	<b>7</b>
2.1 <i>Metal Organic Framework</i> (MOF).....	7
2.2 <i>Zeolitic Imidazolate Framework</i> (ZIF).....	8
2.3 <i>Zeolitic Imidazolate Framework-8</i> (ZIF-8) .....	10
2.4 Penambahan Logam pada Kerangka .....	13
2.5 <i>Organic Framework</i> Berbasis Sn (Sn-EOF).....	14
2.6 Katalis .....	15
2.7 Aplikasi ZIF-8 sebagai Katalis .....	18
2.8 Reaksi Esterifikasi .....	19
2.9 Asam Oleat .....	21
2.10 Gliserol .....	22
2.11 Gliserol Monooleat (GMO) .....	22
2.12 Reaksi Esterifikasi <i>Palm Fatty Acid Distillate</i> (PFAD) .....	23
2.13 Tinjauan Instrumen.....	24
2.13.1 Difraksi Sinar-X (XRD).....	24



2.13.2	FTIR.....	26
2.13.3	SEM-EDX.....	28
2.13.4	Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen .....	30
2.13.5	TGA .....	33
2.13.6	Kromatografi Gas.....	34
<b>BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN.....</b>		<b>37</b>
3.1	Alat dan Bahan .....	37
3.1.1	Alat.....	37
3.1.2	Bahan .....	37
3.2	Sintesis Sn-ZIF-8 .....	37
3.3	Karakterisasi .....	38
3.3.1	Difraksi Sinar-X.....	38
3.3.2	FTIR.....	38
3.3.3	SEM-EDX.....	39
3.3.4	Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen .....	39
3.3.5	TGA .....	39
3.4	Uji Aktivitas Katalitik Sn-ZIF-8.....	39
3.4.1	Esterifikasi Asam Oleat dengan Gliserol .....	40
3.4.1	Esterifikasi PFAD .....	41
<b>BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN.....</b>		<b>43</b>
4.1	Hasil Sintesis Sn-ZIF-8.....	43
4.2	Karakterisasi Sn-ZIF-8 Hasil Sintesis .....	47
4.2.1	Difraksi Sinar-X (XRD).....	47
4.2.2	FTIR.....	49
4.2.3	SEM-EDX.....	52
4.2.4	Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen .....	60
4.2.5	TGA .....	64
4.3	Uji Aktivitas Katalitik.....	66
4.3.1	Hasil Reaksi Pembentukan Gliserol Monooleat .....	67
4.3.2	Hasil Reaksi Reaksi PFAD .....	69
<b>BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN.....</b>		<b>75</b>
5.1	Kesimpulan .....	75



5.1 Saran .....	75
-----------------	----

<b>DAFTAR PUSTAKA.....</b>	<b>77</b>
----------------------------	-----------

<b>LAMPIRAN.....</b>	<b>85</b>
----------------------	-----------

<b>BIODATA PENULIS.....</b>	<b>109</b>
-----------------------------	------------



## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur Kerangka MOF.....	8
Gambar 2.2	Sudut Jembatan pada (1) ZIF dan (2) Zeolit .....	9
Gambar 2.3	Struktur ZIF-8 (a) Unit Satuan ZIF-8 dan (b) Kerangka Sodalit ZIF-8 (SOD) .....	10
Gambar 2.4	Foto SEM Material ZIF-8 dengan Pelarut (a) Air, (b) Metanol, (c) DMF .....	13
Gambar 2.5	Skema Sintesis Sn-EOF.....	15
Gambar 2.6	Diagram Energi Aktivasi.....	16
Gambar 2.7	Skema Mekanisme Reaksi Katalitik.....	18
Gambar 2.8	Skema Reaksi Esterifikasi Asam Karboksilat dengan Alkohol .....	20
Gambar 2.9	Persamaan Reaksi Pembentukan Gliserol Monooleat.....	21
Gambar 2.10	Rumus Molekul Asam Oleat .....	21
Gambar 2.11	Difraksi Sinar-X .....	25
Gambar 2.12	Difraktogram ZIF-8 Hasil Sintesis .....	26
Gambar 2.13	Spektra FTIR (1) ZIF-8 dan (2) 2-metilimidazol .....	27
Gambar 2.14	Diagram Prinsip Kerja SEM.....	29
Gambar 2.15	Foto SEM (a) ZIF-8 dan (b) Ni-ZIF-8.....	30
Gambar 2.16	Tipe Grafik Isotermal Adsorpsi-Desorpsi .....	32
Gambar 2.17	Isoterm Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen ZIF-8 yang Dimodifikasi .....	32
Gambar 2.18	Kurva TGA ZIF-8 .....	33
Gambar 2.19	Skema Kerja Kromatografi Gas .....	35
Gambar 2.20	Kromatogram Hasil Reaksi Esterifikasi .....	36
Gambar 3.1	Reaktor untuk Reaksi Esterifikasi Asam Oleat dengan Gliserol.....	40
Gambar 4.1	Diagram Massa Padatan .....	46
Gambar 4.2	Difraktogram ZIF-8 dan Sn-ZIF-8 .....	48
Gambar 4.3	Spektra FTIR ZIF-8 dan SnZ-5 .....	50
Gambar 4.4	Ilustrasi Unit ZIF-8.....	51
Gambar 4.5	Morfologi Padatan Hasil Sintesis .....	53
Gambar 4.6	Mappingdan Spektrum EDX ZIF-8.....	57

Gambar 4.7	<i>Mapping</i> dan Spektrum EDX SnZ-2,5 .....	58
Gambar 4.8	<i>Mapping</i> dan Spektrum EDX SnZ-5 .....	58
Gambar 4.9	<i>Mapping</i> dan Spektrum EDX SnZ-7,5 .....	59
Gambar 4.10	Kurva Isoterm.....	60
Gambar 4.11	Kurva Distribusi Ukuran Pori.....	63
Gambar 4.12	Kurva TGA ZIF-8.....	65
Gambar 4.13	Kurva TGA SnZ-5.....	66
Gambar 4.14	Kromatogram GC Hasil Esterifikasi Asam oleat & Gliserol .....	68
Gambar 4.15	Konversi FFA Hasil Esterifikasi PFAD .....	69
Gambar 4.16	Kromatogram dan Distribusi Metil Ester Katalis ZIF-8.....	70
Gambar 4.17	Kromatogram dan Distribusi Metil Ester Katalis SnZ-2,5.....	71
Gambar 4.18	Nyala Api Biodiesel .....	71
Gambar 4.19	<i>Yield</i> Biodiesel Hasil Esterifikasi PFAD .....	72
Gambar 4.20	Mekanisme Reaksi Esterifikasi dengan Katalis Sn-ZIF-8.....	72



## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Komposisi, Struktur, dan Diameter Pori ZIF .....	9
Tabel 2.2 Perlakuan dan Hasil Sintesis ZIF-8 .....	12
Tabel 2.3 Aplikasi ZIF-8 sebagai Katalis .....	19
Tabel 3.1 Komposisi Bahan untuk Sintesis Sn-ZIF-8.....	38
Tabel 4.1 Data Kristalinitas Relatif ZIF-8 dan Sn-ZIF-8.....	49
Tabel 4.2 Puncak Spektra Serapan ZIF-8 dan SnZ-5 .....	52
Tabel 4.3 Komposisi Unsur-unsur Sampel .....	56
Tabel 4.4 Luas Permukaan Spesifik Sampel.....	62
Tabel 4.5 Data Hasil Adsorpsi-desorpsi Gas N <sub>2</sub> .....	64

## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A Skema Kerja .....	85
Lampiran B Hasil Karakterisasi Padatan .....	89
Lampiran C Hasil Analisis GC .....	102
Lampiran D Perhitungan Hasil Esterifikasi PFAD .....	106



## BAB 1

### PENDAHULUAN

#### 1.1 Latar Belakang

*Metal-organic framework* (MOF) merupakan material berpori baru yang saat ini menarik untuk diteliti karena memiliki beberapa keunggulan dibandingkan dengan material berpori lainnya. MOF merupakan material dengan struktur kerangka yang dibangun dari berbagai macam logam atau kluster logam dengan ligan organik yang bervariasi (Choi dkk., 2006). Variasi tersebut menghasilkan MOF yang memiliki bentuk struktur, topografi, sifat fisika, dan sifat kimia yang berbeda-beda dan menghasilkan luas permukaan Langmuir yang besar (1000-4500 m<sup>2</sup>/g), densitas kecil (0,1-0,4 g/cm<sup>3</sup>), struktur kristalin dan ukuran pori yang dapat diatur, sehingga MOF memiliki keunggulan dibandingkan material berpori seperti zeolit, karbon aktif dan lainnya. Selain itu MOF memiliki banyak potensi aplikasi yaitu dalam pemisahan, penyimpanan gas, dan katalis (Nguyen dkk., 2012; Zhang dkk., 2011).

Salah satu jenis MOF yang sedang banyak dikembangkan oleh peneliti adalah ZIF (*Zeolitic Imidazolate Framework*). ZIF merupakan jenis MOF yang memiliki sifat mirip dengan zeolit aluminosilikat. Kemiripan ZIF dengan zeolit aluminosilikat yaitu memiliki stabilitas termal, hidrotermal, dan stabilitas kimia yang baik, serta memiliki porositas permanen. Perbedaan antara ZIF dan zeolit adalah komponen penyusunnya. Pada zeolit aluminosilikat disusun oleh silika dan alumina yang dijembati oleh atom oksigen, sedangkan pada ZIF posisi silika dan alumina digantikan oleh logam transisi seperti Zn(II), Co(II), atau In(III) dan dijembati oleh imidazol, sehingga ZIF memiliki kerangka hibrida yang lebih fleksibel dalam modifikasi permukaan dibandingkan dengan zeolit (Pan dkk., 2011).

Salah satu jenis ZIF yang telah banyak dilaporkan baik sebagai penyimpanan gas maupun katalis adalah ZIF-8. ZIF-8 memiliki kerangka struktur berbentuk sodalit (SOD) yang terbentuk dari interaksi antara ion Zn<sup>2+</sup> dan ligan 2-



metilimidazol (MeIM) yang terkoordinasi secara tetrahedral. Untuk mendapatkan ZIF-8 dengan struktur dan stabilitas termal yang baik, perlu diperhatikan metode sintesis dan jenis pelarut yang digunakan. Metode solvothermal dan hidrotermal merupakan metode yang umum digunakan untuk sintesis ZIF-8. Dalam metode solvothermal, ZIF-8 telah berhasil disintesis dengan beberapa jenis pelarut organik seperti metanol dan *N,N*-dimetilformamida (DMF). Sintesis ZIF-8 dengan metode solvothermal dalam pelarut metanol menggunakan perbandingan seng nitrat dan 2-metilimidazol 1:8 pada suhu ruang, 100 °C, 150 °C (Cravillon dkk., 2009; Venna dkk., 2010; Zhu dkk., 2012). Sedangkan dalam media DMF, ZIF-8 disintesis dengan perbandingan seng nitrat dan MeIM 1:1 pada suhu ruang dan suhu 140 °C (Park dkk., 2006). Pada suhu 140 °C, ZIF-8 yang dihasilkan memiliki stabilitas termal mencapai 450 °C dan hasilnya mencapai 25% dari 2-metilimidazol (Nguyen dkk., 2012). Sintesis ZIF-8 dalam pelarut DMF juga telah dilakukan oleh Nadifah dan Ediaty (2015) dengan beberapa variasi perbandingan mol seng nitrat dan MeIM pada suhu 120 °C, ZIF-8 dengan kristalinitas tinggi dan morfologi permukaan paling teratur didapatkan pada perbandingan mol ion logam dan ligan sebesar 1:2. Selain itu sintesis ZIF-8 dengan metode hidrotermal juga telah berhasil dilakukan oleh Pan, dkk. pada tahun 2011. Sintesis dengan metode hidrotermal ini dilakukan pada suhu ruang dalam media air dengan perbandingan molar  $\text{Zn}^{2+}$  : MeIM:  $\text{H}_2\text{O}$  = 1:70:1238. Hasil yang diperoleh dari metode ini mencapai 80% dari seng.

Dalam dekade terakhir, penelitian tentang ZIF-8 difokuskan pada aplikasinya sebagai katalis, penangkap dan penyimpanan gas. Pada reaksi katalisis, ZIF-8 bersifat sebagai katalis bi-fungsional yaitu memiliki sisi asam dan sisi basa. Sisi asam dari ZIF-8 berasal dari ion  $\text{Zn}^{2+}$  dan sisi basa berasal dari gugus imidazol (Carreon dkk., 2012). ZIF-8 telah dikenal sebagai katalis heterogen yang aktif untuk beberapa reaksi organik seperti reaksi esterifikasi, transesterifikasi, epoksidasi, dan lain sebagainya.

Aktivitas katalitik ZIF-8 dalam reaksi esterifikasi telah dilaporkan, misalnya reaksi esterifikasi asam oleat dengan gliserol menghasilkan gliserol monooleat. Gliserol monooleat (GMO) memiliki multifungsi baik dalam makanan ataupun non-makanan. GMO dapat digunakan sebagai antifoam pada pembuatan



jus dan sebagai pengemulsi lipofilik untuk aplikasi air pada minyak. GMO juga dimanfaatkan untuk agen pemberi citra rasa dan sebagai pelembab. Selain itu, beberapa bentuk gliserol monooleat banyak digunakan dalam kosmetik, dan juga secara luas digunakan sebagai eksipien pada antibiotik dan jenis obat-obatan lainnya. Wee dkk. (2013) melakukan penelitian tentang reaksi esterifikasi asam oleat dengan gliserol menggunakan katalis ZIF-8 dalam pelarut *tert*-butanol pada suhu 150 °C. Aktivitas katalitik ZIF-8 pada reaksi tersebut mencapai 57% dan dapat digunakan berulang sampai tiga kali pemakaian tanpa mengalami penurunan aktivitas yang signifikan. Reaksi esterifikasi asam oleat dan gliserol membutuhkan katalis asam. Sisi asam yang berperan dalam reaksi esterifikasi ini adalah sisi asam Lewis (Wee dkk., 2013). Penggunaan katalis homogen yang memiliki sisi asam Lewis berupa larutan kompleks logam Sn telah dilaporkan oleh Guner, dkk. (1996) dan memberikan selektivitas yang tinggi terhadap monogliserida. Kelemahan dari katalis homogen tersebut adalah sulit dieliminasi dari monogliserida yang terbentuk.

Wee, dkk. (2013) melaporkan bahwa sintesis monogliserida (gliserol monooleat) melalui reaksi esterifikasi asam oleat dengan gliserol menggunakan katalis *Tin-Organic Framework* (Sn-EOF) pada pelarut *tert*-butanol memberikan konversi asam oleat sebesar 40% dan selektivitas GMO mencapai  $\geq 98\%$ . Penggunaan pelarut *tert*-butanol pada reaksi esterifikasi pembentukan monogliserida juga dilakukan dalam penelitian Purba, dkk. (2014). Pada penelitian tersebut, hasil optimum diperoleh pada suhu 70 °C dan waktu reaksi 2 jam. Dalam beberapa penelitian tentang esterifikasi asam oleat dan gliserol dipertimbangkan kondisi yang mempengaruhi reaksi yaitu, jumlah katalis yang digunakan, waktu reaksi, suhu reaksi, dan pelarut yang digunakan (Parhusip dkk., 2012; Wee dkk., 2013).

Dalam aplikasi ZIF-8 sebagai katalis, para peneliti berupaya untuk meningkatkan aktivitas ZIF-8 untuk reaksi katalisis dengan melakukan modifikasi. Singh, dkk. (2013) telah melakukan penelitian modifikasi ZIF-8 melalui impregnasi dengan larutan Ni-Pt pada suhu 278 K selama 12 jam. ZIF-8 yang diimpregnasi dengan Ni-Pt tersebut memberikan reaksi katalisis yang lebih baik pada reaksi hidrazin monohidrat menjadi hidrogen dari pada ZIF-8 yang



diimpregnasi dengan salah satu logam tersebut. Selain itu modifikasi dengan *doping* logam aktif pada material berpori juga dapat mempengaruhi peningkatan sisi aktif dan fungsionalitas logam terhadap aktivitas katalitiknya. Penambahan atau *doping* ion logam aktif yang berlebih dapat mengakibatkan sisi aktif dari material tertutupi dan sulit diakses oleh reaktan (Nimwattanakul, 2005). *Doping* ZIF-8 dengan variasi ion logam  $\text{Ni}^{2+}$  pada rentang 0-15% telah dilakukan oleh Yudianto dan Edianti (2014). Selain itu, ion logam  $\text{Ni}^{2+}$  juga digunakan sebagai *doping* pada MOF-5 (Nimwattanakul, 2005). Pada penelitian tersebut dilaporkan bahwa kenaikan jumlah *doping* ion logam Ni sebesar 1-8% menunjukkan kenaikan aktivitas katalitik, tetapi dengan *doping* ion logam Ni sebesar 15% menurunkan aktivitas katalitiknya.

Berdasarkan uraian diatas, pada penelitian ini, ZIF-8 dimodifikasi dengan penambahan ion logam Sn dan disintesis dengan metode solvotermal pada suhu 120 °C selama 24 jam dalam pelarut DMF. Katalis Sn-ZIF-8 yang dihasilkan diuji aktivitasnya pada reaksi esterifikasi pembentukan monogliserida. Disamping itu katalis Sn-ZIF-8 juga diuji aktivitasnya pada reaksi esterifikasi asam lemak bebas.

## 1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang diatas, ZIF-8 yang disintesis dengan metode solvotermal menggunakan pelarut DMF memiliki stabilitas termal yang paling baik yaitu mencapai 450 °C. ZIF-8 juga merupakan katalis bi-fungsional yaitu bisa diaplikasikan sebagai katalis asam maupun basa. Selain itu disebutkan bahwa aktivitas katalis pada reaksi esterifikasi juga dipengaruhi oleh sisi asam dan kemudahan akses sisi aktif katalis. Aktivitas suatu katalis dapat ditingkatkan dengan modifikasi. Salah satu jenis modifikasi yang dapat meningkatkan aktivitas suatu katalis adalah *doping*. Pada penelitian sebelumnya, ZIF-8 diaplikasikan sebagai katalis asam pada reaksi esterifikasi pembentukan monogliserida dan memberikan konversi sebesar 57%. Selain itu, reaksi esterifikasi pembentukan monogliserida pada penelitian sebelumnya menggunakan katalis Sn-EOF dengan konversi dan selektivitas sebesar 40% dan 98%. Oleh karena itu, pada penelitian ini sintesis ZIF-8 akan dimodifikasi dengan *doping* ion logam Sn dengan variasi 2,5-15% karena pada penelitian sebelumnya disebutkan bahwa aktivitas optimum



suatu katalis terdapat pada rentang *doping* tersebut. Sintesis ini dilakukan dengan metode solvothermal dalam pelarut DMF pada suhu 120 °C dan diaplikasikan sebagai katalis pada reaksi esterifikasi asam oleat dengan gliserol untuk menghasilkan monogliserida serta reaksi esterifikasi asam lemak.

### 1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah untuk mendapatkan material Sn-ZIF-8 dengan variasi ion logam Sn 2,5-15% dan mengetahui pengaruh *doping* Sn pada ZIF-8 terhadap sifat material hasil sintesis dalam aplikasinya sebagai katalis pada reaksi esterifikasi asam oleat dengan gliserol serta esterifikasi PFAD.

### 1.4 Batasan Penelitian

Batasan masalah pada penelitian ini adalah sintesis Sn-ZIF-8 menggunakan metode solvothermal dengan pelarut DMF pada suhu 120 °C selama 24 jam. Variasi ion logam Sn yang digunakan untuk *doping* pada ZIF-8 adalah 2,5%; 5%; 7,5%; 10%, dan 15%. Uji katalitik Sn-ZIF-8 pada reaksi esterifikasi asam oleat dengan gliserol dilakukan pada suhu 150 °C selama 24 jam dalam pelarut *tert*-butanol. Perbandingan mol antara asam oleat dan gliserol yang digunakan pada reaksi esterifikasi yaitu 0,1 : 1. Selain itu, uji katalitik Sn-ZIF-8 juga dilakukan untuk reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol pada suhu 65 °C selama 2 jam. Hasil reaksi esterifikasi asam oleat dengan gliserol dianalisis dengan kromatografi gas (GC) untuk mendapatkan data kualitatif dan kuantitatif. Sedangkan hasil reaksi esterifikasi PFAD dianalisis dengan titrasi asam-basa untuk mengetahui kadar dan konversi free fatty acid (FFA) serta menggunakan GC untuk mengetahui data kuantitatif dan kualitatif biodiesel yang dihasilkan.

### 1.5 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan kontribusi pada pengembangann penelitian material berpori Sn-ZIF-8, sehingga dapat dimanfaatkan sebagai katalis pada beberapa reaksi esterifikasi.



*“Halaman ini sengaja dikosongkan”*



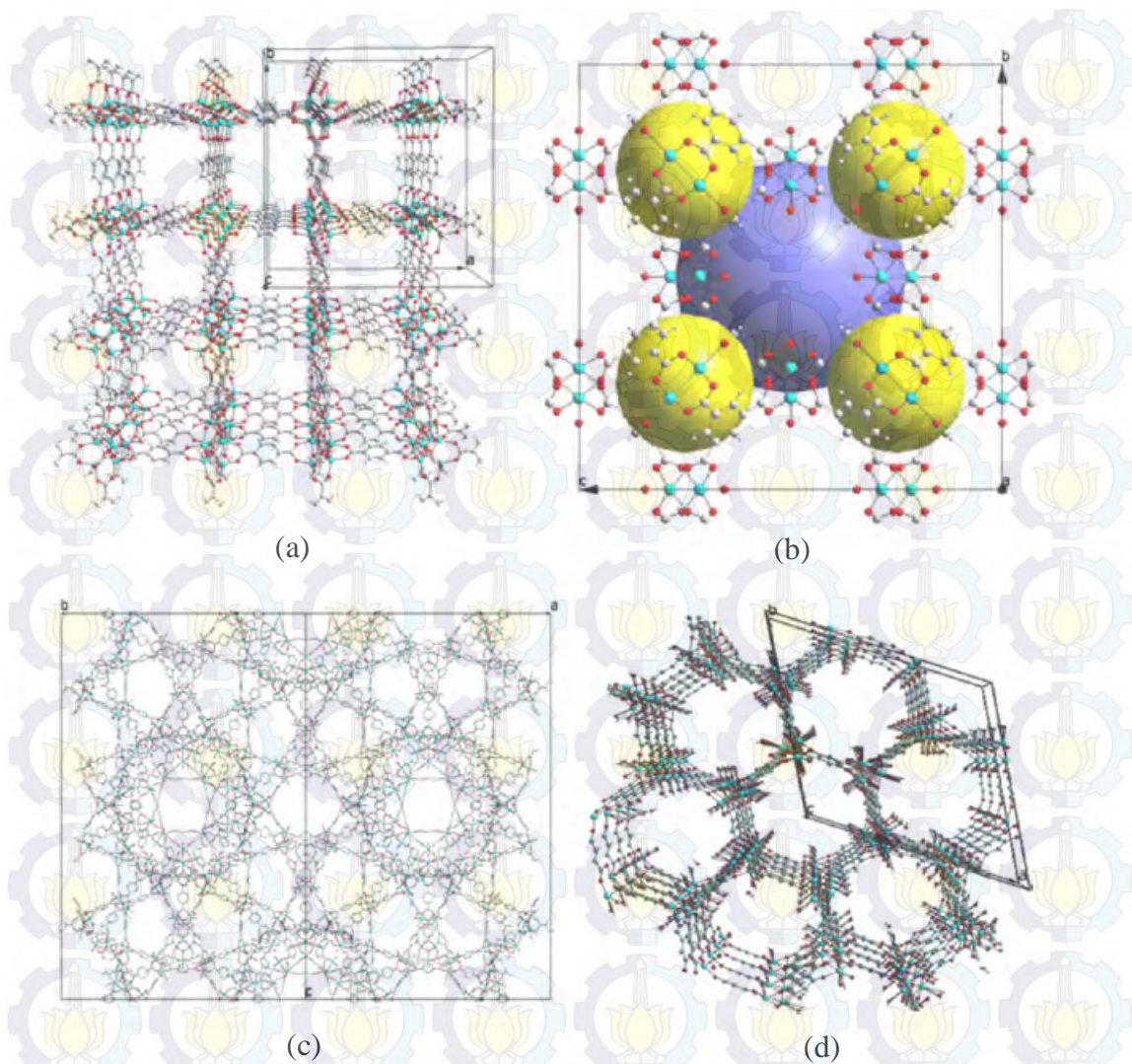
## BAB 2

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 *Metal Organic Frameworks* (MOFs)

*Metal Organic Framework* (MOFs) merupakan material berpori hibrida yang dibentuk dari ion atau klaster logam dan ligan organik yang dihubungkan melalui ikatan koordinasi untuk membentuk sistem yang tak terbatas (Yakovenko dkk., 2013). MOF memiliki banyak potensi aplikasi karena memiliki keunggulan karakteristik dari material berpori lainnya (Ferey dkk., 2008). Beberapa jenis potensi aplikasi MOF yaitu untuk pemisahan, katalis, dan penyimpanan gas (Nguyen dkk., 2012; Zhang dkk., 2011). Keunggulan karakteristik tersebut yaitu kestabilan termal yang tinggi, volume pori dan luas permukaan yang besar, serta memiliki struktur kerangka pori yang dapat difungsionalisasikan dengan logam lain. Sifat-sifat permukaan rongga kerangka MOF dapat dimodifikasi dengan gugus metil, hidroksil dan amina dari rantai organik sehingga memiliki pori-pori yang mudah diatur dan sangat teratur (Phan dkk., 2009; Xiao dkk., 2009). Secara umum volume pori MOF yaitu sekitar 0,2 hingga 0,8 cm<sup>3</sup>/g, tetapi ada beberapa jenis MOF yang memiliki volume pori hingga mencapai 1,1 cm<sup>3</sup>/g (Latroche dkk., 2006; Rowsell dkk., 2004). Struktur kerangka, gugus fungsi, porositas, dan ukuran pori dari MOF memiliki banyak variasi (Prasanth dkk., 2011). Variasi tersebut dipengaruhi oleh variasi ion atau klaster logam dan ligan organik penyusun kerangka MOF. Pada saat ini, variasi tersebut menghasilkan beberapa sub-kelompok dari MOF yaitu ZIF (*Zeolitic Imidazolate Framework*), MIL (*Materials Institute of Lavoisier*), IRMOF (*Isorecticular Metal-organic Framework*), UiO (*Universitetet i Oslo*), HKUST (*Hongkong University of Science and Technology*) (Rowsell dan Yaghi, 2004).





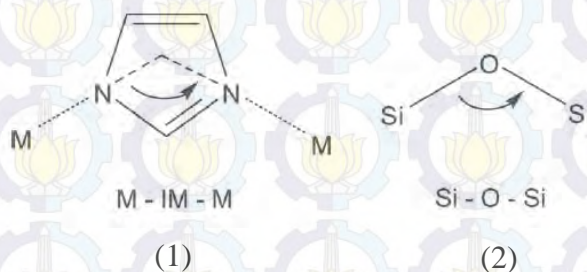
Gambar 2.1 Struktur Kerangka MOF: (a) MOF-5, (b) HKUST-1, (c) MIL-101, (d) MOF-74 (Xiao dan Yuan, 2009)

## 2.2 Zeolitic Imidazolate Framework (ZIFs)

Zeolitic Imidazolate Framework (ZIFs) merupakan salah satu sub-kelas baru dari MOF yang sedang menarik banyak perhatian para peneliti. ZIF memiliki sifat mirip dengan zeolit aluminosilikat. Kemiripan tersebut yaitu dalam hal stabilitas termal, hidrotermal, dan stabilitas kimia yang baik, serta memiliki porositas permanen. Sedangkan perbedaan antara ZIF dan zeolit adalah silikon atau alumina pada zeolit digantikan dengan logam transisi pada ZIF seperti  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  atau  $\text{In(III)}$ . Selain itu terdapat imidazol pada ZIF yang menggantikan oksigen yang menjembati antara silikon dan alumina pada zeolit, sehingga ZIF memiliki kerangka hibrida yang lebih fleksibel dalam modifikasi permukaan



dibandingkan dengan zeolit (Pardik, 2011). Jembatan M – Im – M dan jembatan Si – O – Si memiliki kemiripan yaitu membentuk sudut  $145^\circ$ .



Gambar 2.2 Sudut Jembatan pada (1) ZIF dan (2) Zeolit (Park, dkk., 2006)

Variasi ion logam dan unit imidazol pada sintesis ZIF menghasilkan beberapa jenis ZIF yaitu ZIF-1 hingga ZIF-12, seperti ditunjukkan pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Komposisi, Struktur, dan Diameter Pori ZIF

ZIF-n	Komposisi	Struktur	Diameter Pori (Å)
ZIF-1	$\text{Zn(IM)}_2$	BCT	6,94
ZIF-2	$\text{Zn(IM)}_2$	BCT	6,00
ZIF-3	$\text{Zn(IM)}_2$	DFT	8,02
ZIF-4	$\text{Zn(IM)}_2$	-	2,04
ZIF-5	$\text{In}_2\text{Zn}_3(\text{IM})_{12}$	-	3,03
ZIF-6	$\text{Zn(IM)}_2$	GIS	8,80
ZIF-7	$\text{Zn(PhIM)}_2$	SOD	4,31
ZIF-8	$\text{Zn(MeIM)}_2$	SOD	11,60
ZIF-9	$\text{Co(PhIM)}_2$	SOD	4,31
ZIF-10	$\text{Zn(IM)}_2$	MER	12,12
ZIF-11	$\text{Zn(PhIM)}_2$	RHO	14,64
ZIF-12	$\text{Co(PhIM)}_2$	RHO	14,64

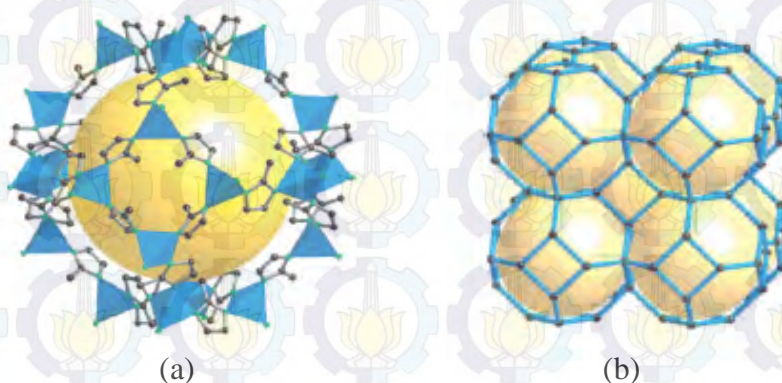
Sumber: Park, dkk. (2006)



Perbedaan kerangka ZIF terbentuk dari reaksi logam yang berbeda yaitu Zn(II), Co(II), dan In(II) dengan ligan imidazol. ZIF memiliki beberapa topologi struktur yang sesuai dengan koordinasi logam dan ligan. Topologi struktur tersebut antara lain *Density Functional Theory* (DFT), *Body-Centered Tetragonal* (BCT), Gismodine (GIS), Merlinoite (MER), Sodalit (SOD), dan Rhombohedral (RHO).

### 2.3 Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8)

ZIF-8 merupakan salah satu jenis ZIF yang memiliki kerangka struktur jenis sodalit (SOD) yang mirip dengan kerangka zeolit seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.3. Pada tahun 2011, Pan dkk. telah menjelaskan keunggulan ZIF-8 dibandingkan dengan zeolit, dimana kerangka hibrida dalam strukturnya dapat dikembangkan dan dimodifikasi pada daerah permukaannya. Selain itu, ZIF-8 memiliki kestabilan termal yang lebih baik dibandingkan dengan jenis MOF lainnya. Keunggulan stabilitas termal ZIF-8 dipengaruhi oleh struktur dan topologi kerangkanya. Sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Pan dkk. pada tahun 2011, stabilitas termal ZIF-8 mencapai 550 °C, sedangkan stabilitas termal jenis MOF lainnya mencapai 450 °C ZIF-8 memiliki ukuran pori sebesar 3,4 Å dan memiliki luas permukaan yang tinggi yaitu 1,947 m<sup>2</sup>/g serta volume pori sebesar 0,663 m<sup>3</sup>/g. ZIF-8 dapat digunakan dalam berbagai aplikasi karena memiliki keunggulan karakteristik tersebut. ZIF-8 telah banyak diaplikasikan sebagai material penyimpan gas, katalis heterogen, sensor kimia, dan separasi (Bao dkk., 2013).



Gambar 2.3 Struktur ZIF-8 (a) Unit Satuan ZIF-8 dan (b) Kerangka Sodalit ZIF-8 (SOD) (Park, dkk., 2006)



Kerangka ZIF-8 terbentuk dari reaksi antara ion  $\text{Zn}^{2+}$  dan 2-metilimidazol (MeIM) dan terkoordinasi secara tetrahedral sehingga memiliki rumus molekul  $\text{Zn}(\text{MeIM})_2$ . Dalam pembentukan struktur dan stabilitas termal ZIF-8, perlu diperhatikan metode dan pelarut yang digunakan dalam sintesis. Dalam sintesis ZIF-8 metode yang umum digunakan adalah metode hidrotermal dan solvotermal. Sintesis ZIF-8 dengan metode hidrotermal telah berhasil dilakukan oleh Pan, dkk. pada tahun 2011. Sintesis ini dilakukan pada suhu ruang dengan pelarut air dengan perbandingan molar  $\text{Zn}^{2+}$ :MeIM sebesar 1:70. Material yang dihasilkan dari sintesis tersebut berupa kristal dengan ~85 nm dan luas permukaan 1079  $\text{m}^2/\text{g}$ . Perbandingan mol seng nitrat dan metilimidazol yang digunakan pada metode ini cukup besar.

Sintesis ZIF-8 dengan metode solvotermal telah banyak dilakukan. Dalam metode solvotermal, ZIF-8 telah berhasil disintesis dengan pelarut metanol dan *N,N*-dimetilformamida (DMF). Sintesis ZIF-8 dengan pelarut metanol menggunakan perbandingan seng nitrat dan 2-metilimidazol 1:8 pada suhu ruang, 100 °C, 150 °C (Cravillon dkk., 2009; Venna dkk., 2010; Zhu dkk., 2012). Sedangkan dalam media DMF, ZIF-8 disintesis dengan perbandingan seng nitrat dan MeIm 1:1 pada suhu ruang dan suhu 140 °C (Park dkk., 2006). Pada suhu 140 °C, ZIF-8 yang dihasilkan memiliki stabilitas termal mencapai 450 °C dan hasilnya mencapai 25% dari 2-metilimidazol (Nguyen dkk., 2012). Sintesis ZIF-8 dengan metode hidrotermal dan solvotermal dengan perlakuan yang berbeda dirangkup pada Tabel 2.2.

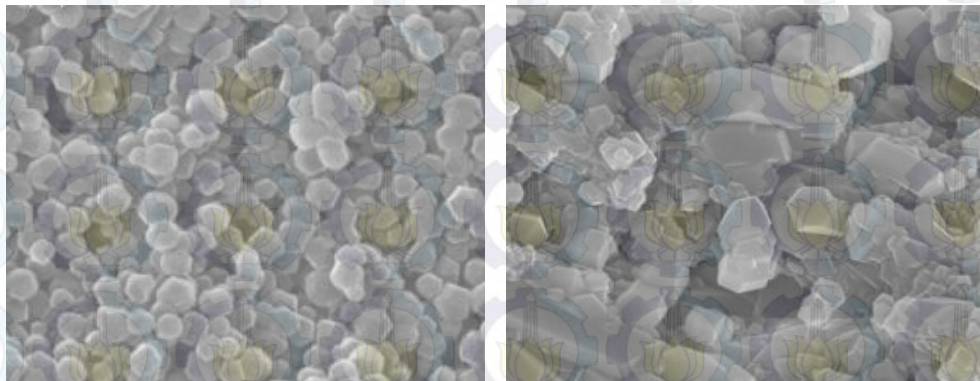
Perlakuan yang berbeda pada sintesis ZIF-8 menghasilkan material dengan karakteristik yang berbeda pula. Perbedaan karakteristik tersebut dipengaruhi oleh jumlah seng nitrat dan MeIM, perlakuan suhu, dan pelarut yang digunakan. Penggunaan pelarut yang berbeda pada sintesis ZIF-8 mempengaruhi ukuran partikelnya. Gambar 2.4 menunjukkan perbedaan ukuran partikel ZIF-8 yang disintesis dengan pelarut yang berbeda. Pada penggunaan pelarut DMF, bahan baku  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dan MeIM yang digunakan memiliki perbandingan yang paling kecil (1:1) dibandingkan dengan pelarut lainnya, sehingga sintesis dengan pelarut DMF lebih ekonomis.



Tabel 2.2 Perlakuan dan Hasil Sintesis ZIF-8

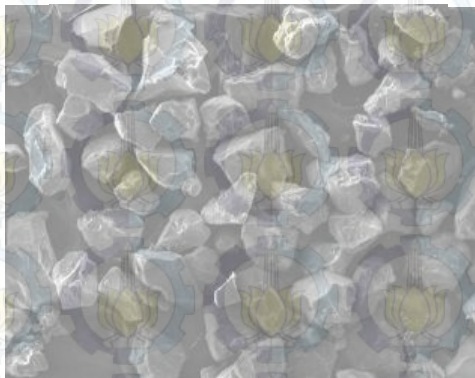
Peneliti	Pelarut	Perlakuan	Perbandingan mol		Hasil
			Seng nitrat	MeIM	
Pan, dkk. (2011)	Air	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dilakukan pada suhu ruang</li> <li>- Dilakukan pengadukan selama 5 menti</li> <li>- Dicuci dengan air yang dideionisasi</li> </ul>	1	70	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Yield ~80%</li> <li>- Ukuran kristal ~85 nm</li> <li>- Luas permukaan 1079 m<sup>2</sup>/g</li> <li>- Stabilitas termal mencapai 400 °C</li> </ul>
Cravillon dkk. (2009)	Metanol	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dilakukan pada suhu ruang</li> </ul>	1	8	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Diameter partikel yang dihasilkan ~46 nm</li> <li>- Stabilitas termal 200 °C pada udara dan 550 °C pada nitrogen</li> <li>- Luas permukaan 962 m<sup>2</sup>/g</li> <li>- Volume pori 0,36 cm<sup>3</sup>/g</li> </ul>
Venna, dkk. (2010)	Metanol	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dilakukan pada suhu 150 °C selama 5 jam</li> <li>- Disintrifugasi selama 20 menit dengan 4000 rpm</li> <li>- Dicuci dengan metanol</li> <li>- Dikeringkan pada suhu 75 °C</li> </ul>	1	8	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Volume pori 0,53 cm<sup>3</sup>/g</li> <li>- Luar permukaan 1072 m<sup>2</sup>/g</li> <li>- Ukuran partikel ~45 nm</li> </ul>
Shi, dkk. (2012)	DMF	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dilakukan pada suhu kamar selama 18 jam</li> <li>- Dicuci dengan DMF</li> </ul>	1	1	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Yield ~50% dari seng nitrat</li> </ul>
Nguyen, dkk. (2012)	DMF	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dilakukan pada suhu 140 °C selama 24 jam</li> <li>- Didinginkan hingga mencapai suhu ruang</li> <li>- Ditambahkan klorofom</li> <li>- Ditambahkan DCM selama 3 hari</li> <li>- Divakum selam 6 jam pada suhu 200 °C</li> </ul>	1	1	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Yield ~75% dari seng nitrat</li> <li>- Kristal polyhedral putih</li> <li>- Stabilitas termal mencapai 400 °C</li> </ul>
Zhang, dkk. (2011)	DMF	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dilakukan pada suhu 140 °C selama 24 jam</li> <li>- Didinginkan hingga mencapai suhu ruang</li> <li>- Dilakukan pencucian dengan DMF</li> <li>- Dikeringkan pada suhu 110 °C</li> </ul>	1	1	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Luas permukaan 1025 m<sup>2</sup>/g</li> <li>- Volume pori 0,45 cm<sup>3</sup>/g</li> <li>- Kristalinitas tinggi</li> </ul>





(a)

(b)



(c)

Gambar 2.4 Foto SEM Material ZIF-8 dengan Pelarut (a) Air (Pan, dkk., 2011); (b) Metanol (Zhu, dkk., 2012); (c) DMF (Shi, dkk., 2011)

## 2.4 Penambahan Logam pada Kerangka

Penambahan logam pada suatu material dapat meningkatkan fungsi material tersebut baik peningkatan absorpsi, keasaman, maupun aktivitas katalitiknya. Penambahan logam pada kerangka MOF telah banyak diteliti. Salah satunya adalah sintesis Ni-MOF-5 yang dihasilkan dari *doping* logam Ni pada MOF-5 yang telah diteliti oleh Peng dkk. (2014). Material tersebut disintesis dengan metode solvothermal dengan beberapa variasi perbandingan volume etanol:DMF dan variasi konsentrasi reaktan. Hasil variasi tersebut menunjukkan bahwa ukuran kristal yang dihasilkan semakin besar seiring dengan peningkatan perbandingan pelarut yang digunakan. Selain itu, Ni-MOF-5 hasil sintesis



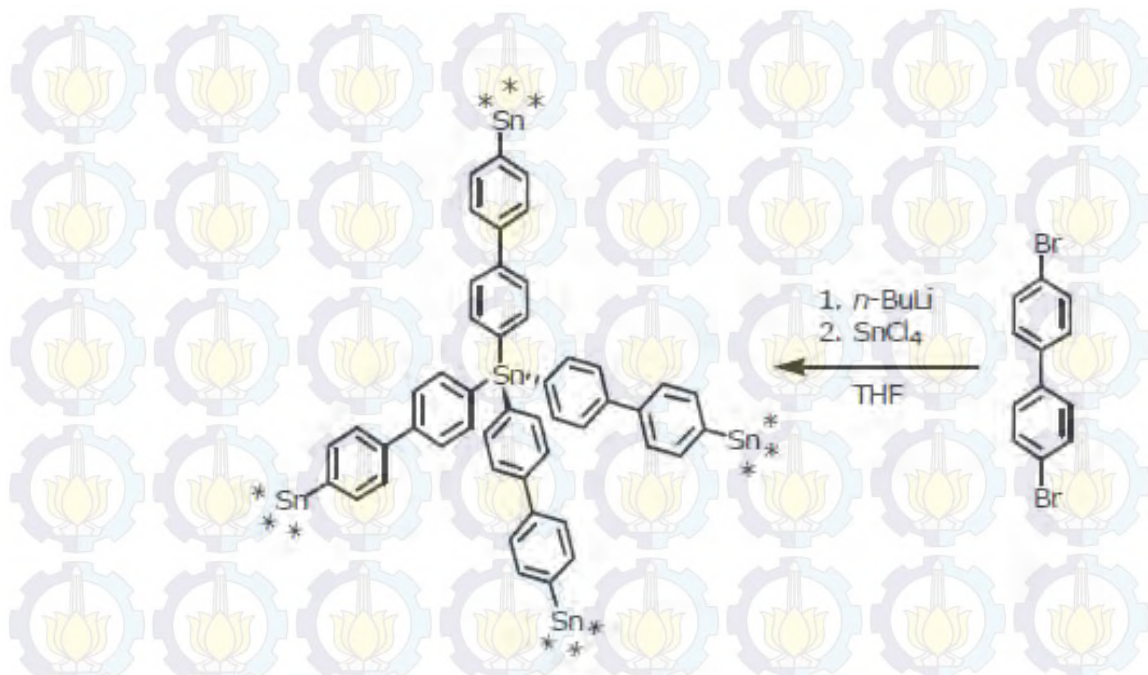
memberikan hidrostabilitas dan porositas yang lebih tinggi dibandingkan dengan MOF-5 tanpa *doping* Ni, sehingga Ni-MOF-5 berpeluang dalam aplikasinya sebagai katalis.

Dalam penambahan logam pada suatu kerangka perlu diperhatikan rasio dari logam-logam penyusunnya karena dapat berdampak atau mempengaruhi struktur dan sifat dari suatu material yang di-*doping*. Mokaya dan Jones, 1997 melaporkan bahwa meningkatnya kadar Al pada material Al-MCM-41 dapat menurunkan luas permukaan, volume dan diameter porinya sehingga dapat memicu kerusakan parsial pada strukturnya pada saat proses kalsinasi. Disisi lain, peningkatan rasio Si/Al pada material Zr-Al-MCM-41 mengakibatkan peningkatan terhadap luas permukaan material tersebut, tetapi tetap mengalami perubahan struktur sesuai dengan karakterisasi SEM (Eswaramoorthi dkk., 2004). Doping logam pada suatu material tidak selalu mengubah strukturnya secara signifikan. Salah satu contoh *doping* logam tanpa mengubah atau merusak struktur material awalnya secara signifikan adalah Zn-MOF-74 yang di-*doping* dengan logam Co (Botas dkk., 2011). Sintesis material Co-Zn-MOF-74 menggunakan beberapa variasi rasio logam-logam penyusunnya (Zn/Co). Variasi rasio tersebut tetap menghasilkan material Co-Zn-MOF-74 dengan struktur oktahedral dan tidak mengalami perubahan struktur kristalin yang signifikan.

## **2.5 Organic Framework berbasis Sn (Sn-EOF)**

*Element organic framework* (EOF) merupakan suatu material yang terdiri dari linker organik yang terhubung secara kovalen yaitu ikatan langsung antara unsur dan karbon. *Organic framework* berbasis Sn telah dilaporkan oleh Fritsch, dkk. pada tahun 2010. Pada penelitian tersebut, pembentukan *organic framework* berbasis Sn dilakukan dengan menggunakan Sn sebagai konektor antar molekul linker organik bifungsioanl dengan ikatan langsung antara Sn dan karbon. Cara sintesis Sn-EOF dapat digambarkan pada Gambar 2.5.





Gambar 2.5 Skema Sintesis Sn-EOF (Fritsch dkk., 2010)

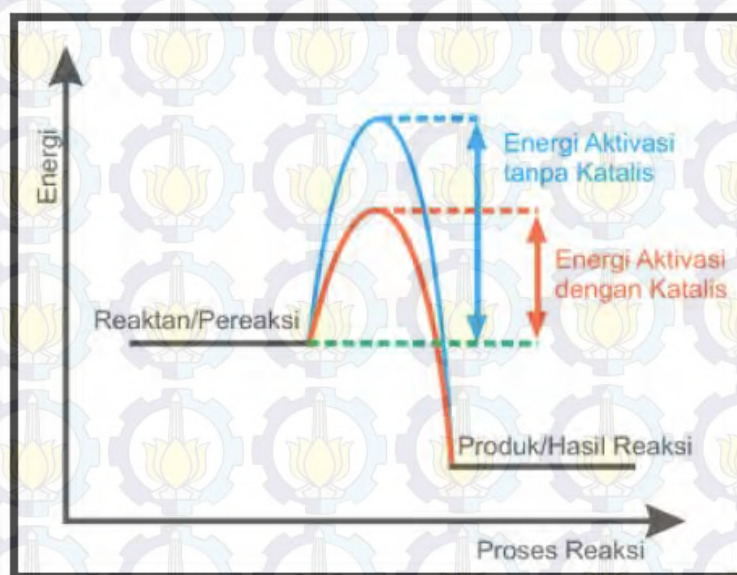
Sn-EOF berupa serbuk berwarna putih keabuan dan memiliki stabilitas termal mencapai 473 K. Luas permukaan spesifik Sn-EOF adalah  $445 \text{ m}^2/\text{g}$  dan volume pori  $0,27 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Sn-EOF juga memiliki sisi asam Lewis sehingga dapat digunakan sebagai katalis pada reaksi sianosililasi aldehyd atau keton. Aktivitas katalitik Sn-EOF pada sianosililasi bensaldehid mencapai konversi 99% dengan waktu reaksi 24 jam. Selain itu, material Sn-EOF juga telah dilaporkan sebagai katalis dalam reaksi esterifikasi asam oleat dengan gliserol untuk menghasilkan monogliserida. Pada reaksi esterifikasi tersebut, aktivitas katalis Sn-EOF mencapai konversi 40% dan selektivitas monogliseridanya mencapai lebih dari 98%. Karakterisasi sisi asam Sn-EOF yang dilakukan dengan kemisorpsi piridin dan FTIR, menyatakan bahwa yang bertindak dalam aktivitas katalitik Sn-EOF adalah sisi asam Lewis (Wee dkk., 2013).

## 2.6 Katalis

Istilah “katalitik” pertama kali dikemukakan oleh Berzelius pada tahun 1836 yang memiliki makna “menurunkan” dalam bahasa Yunani. Berzelius menjelaskan konsep „katalitik“ sebagai kekuatan misterius yang dimiliki oleh suatu bahan sehingga mempercepat jalannya reaksi kimia (Thomas, 1997). Definisi katalis



telah banyak didiskusikan sebelumnya. Salah satu definisi katalis adalah material yang berperan dalam proses mengubah reaktan menjadi produk melalui serangkaian langkah erlementer (Ertl, dkk.,2008). Laju reaksi dapat ditingkatkan menggunakan katalis karena katalis dapat menurunkan energi aktivasi dengan cara membentuk senyawa intermediate dengan reaktan.Diakhir reaksi, katalis dapat diperoleh kembali seperti yang digambarkan pada Gambar 2.6 (Chang, 2005).



Gambar 2.6 Diagram Energi Aktivasi (Chang, 2005)

Aktivitas katalis didefinisikan sebagai banyaknya produk yang dihasilkandalam satu unit waktu. Istilah yang sering digunakan adalah *turnover rate* (TOR) atau *turn over frequency* (TOF). TOF, dalam satuan per detik, umum digunakan untuk mendefinisikan waktu hidup katalis (Ertl, dkk., 2008). Aktivitas katalis mempengaruhi laju reaksi, makin tinggi aktivitas katalitiknya, maka laju reaksinya makin cepat.Selain aktivitas, parameter lain yang digunakan untuk menentukan baik tidaknya suatukatalis antara lain:

1. Konversi, yaitu kemampuan katalis untuk mengubah reaktan menjadi suatu produk.



2. Selektivitas, yaitu kemampuan katalis mempercepat suatu reaksi diantara beberapa reaksi yang terjadi sehingga produk yang diinginkan dapat diperoleh dengan produk sampingan seminimal mungkin.
3. Stabilitas, yaitu lamanya suatu katalis memiliki aktivitas dan selektivitas seperti keadaan semula.
4. *Yield*, merupakan jumlah produk tertentu yang terbentuk pada setiap satuan reaktan yang terkonversi atau dikonsumsi.
5. Kemampuan diregenerasi, yaitu proses mengembalikan aktivitas dan selektivitas katalis seperti semula (Yahdi, 2009).

Bedasarkan fasanya, katalis dikelompokkan menjadi dua jenis, katalis homogen dan heterogen. Katalis homogen adalah katalis yang memiliki fasa yang sama dengan reaktannya, sedangkan katalis heterogen adalah katalis yang memiliki fasa yang berbeda dengan reaktannya. Katalis heterogen memiliki kelebihan dibandingkan katalis homogen, yakni mudah dipisahkan dari campuran reaktannya (Perego dan Villa, 1997).

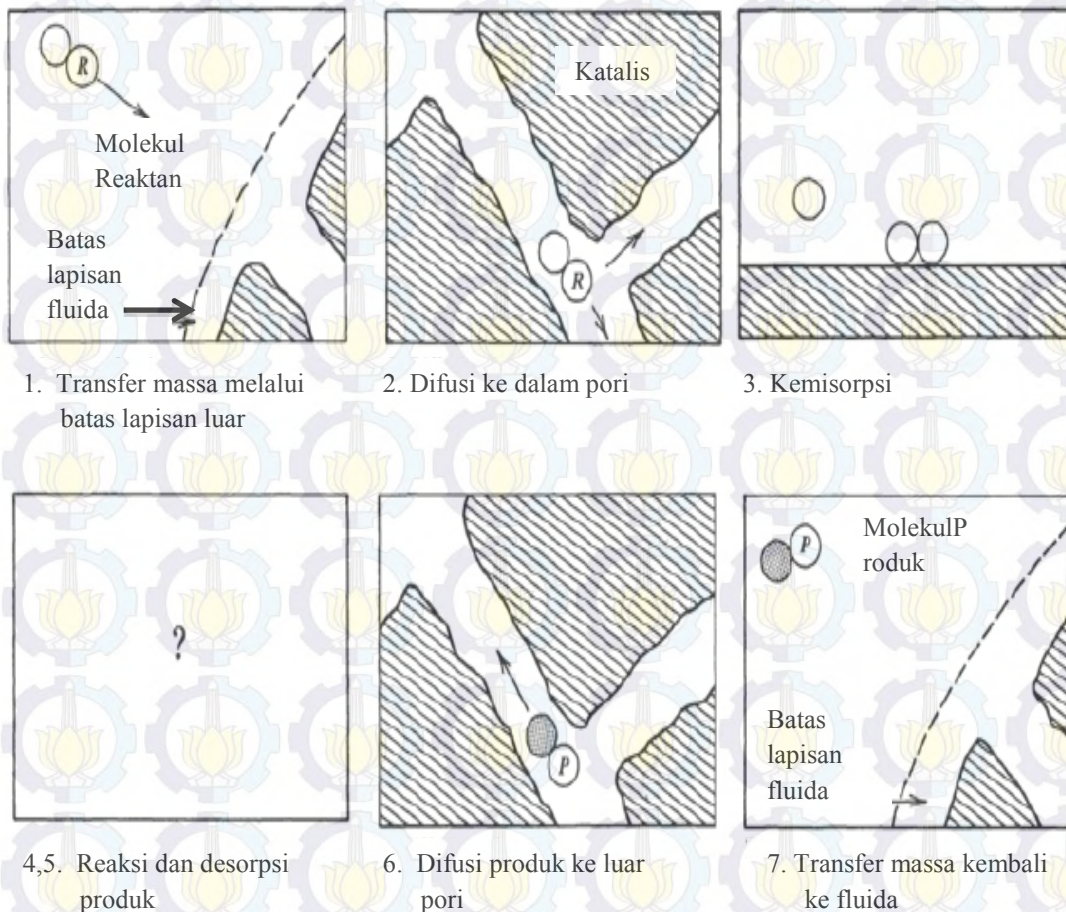
Katalis heterogen sangat penting dalam dunia industri karena aplikasinya sebagai katalis terbukti ekonomis, efisien dan ramah lingkungan. Katalis heterogen banyak digunakan pada industri kimia, makanan, dan farmasi. Pada katalis heterogen, katalis dan reaktan berada dalam fasa yang berbeda. Reaktan dapat berada dalam bentuk gas, cair (atau larutan) dan biasanya katalisnya dalam bentuk padat. Oleh karena itu, katalis heterogen juga disebut katalis padatan. Saat ini proses katalitik heterogen dimasukkan dalam dua kelompok besar yakni reaksi reduksi oksidasi dan reaksi asam basa.

Tahapan yang terjadi selama proses katalitik adalah sebagai berikut (Gambar 2.7),

1. Reaktan terdifusi melalui *boundary layer* disekeliling partikel katalis
2. Reaktan terdifusi pada permukaan katalis
3. Reaktan terdifusi situs aktif
4. Pembentukan senyawa intermediat di permukaan katalis
5. Produk terdesorp dari situs aktif
6. Produk terdesorp dari permukaan katalis



7. Produk terdesorp melalui *boundary layer* dari partikel katalis (Ertl, dkk., 2008)



Gambar 2.7 Skema Mekanisme Reaksi Katalistik pada Katalis Heterogen (Ertl, dkk., 2008)

## 2.7 Aplikasi ZIF-8 sebagai Katalis

ZIF-8 merupakan katalis bifungsional yaitu dapat digunakan sebagai katalis asam maupun katalis basa. Sisi asam dari ZIF-8 yaitu sisi asam Lewis yang berasal dari ion logam  $\text{Zn}^{2+}$  dan sisi basanya berasal dari gugus imidazol. ZIF-8 dengan sisi asam dan sisi basa yang sering dikenal sebagai katalis heterogen dapat diaplikasikan dalam berbagai reaksi katalisis seperti reaksi epoksidasi, asilasiesterifikasi, transesterifikasi dan lain sebagainya. Tabel 2.3 menunjukkan beberapa aplikasi ZIF-8 sebagai katalis pada reaksi tertentu.



Tabel 2.3 Aplikasi ZIF-8 sebagai Katalis

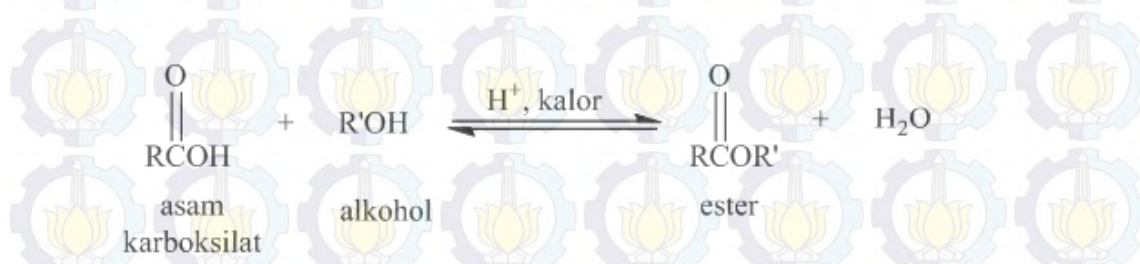
Peneliti	Reaksi Katalitik	Sisi Aktif yang Terlibat	Hasil
Nguyen dkk. (2012)	Reaksi asilasi Friedel-Crafts anisol dan benzoil klorida	Sisi asam Lewis dan sisi asam Bronsted	Konversi mencapai 82% dan dapat digunakan berulang sampai lima kali penggunaan serta selektivitasnya adalah 93-95% <i>p</i> -benzoilanisol.
Carreon(2012)	Sintesis kloropropena karbonat dari reaksi sikloadisi CO <sub>2</sub> dan epiklorohidrin	Sisi asam Lewis	Konversi mencapai 65-98% dan selektivitas siklopropena karbonat mencapai 33-63,4%. Variasi konversi dan selektivitas tergantung pada suhu yang digunakan pada reaksi.
Wee dkk. (2013)	Pembentukan Gliserol Monooleat dari Reaksi esterifikasi asam oleat dengan gliserol	Sisi asam dari ZIF-8 hirarki	Konversi mencapai 57% dan dapat digunakan berulang sampai tiga kali penggunaan.
Zhu, dkk. (2013)	Sintesis stirena karbonat dari karbon dioksida dan stirena oksida	Sisi asam Lewis dari Zn <sup>2+</sup> dan sisi basa dari imidazol	Yield stirena karbonat mencapai 54%

## 2.8 Reaksi Esterifikasi

Esterifikasi merupakan suatu reaksi pembentukan ester dari suatu asam karboksilat dengan alkohol menggunakan suatu katalis asam. Reaksi ini juga sering disebut sebagai esterifikasi Fischer. Ester yang dihasilkan dari reaksi



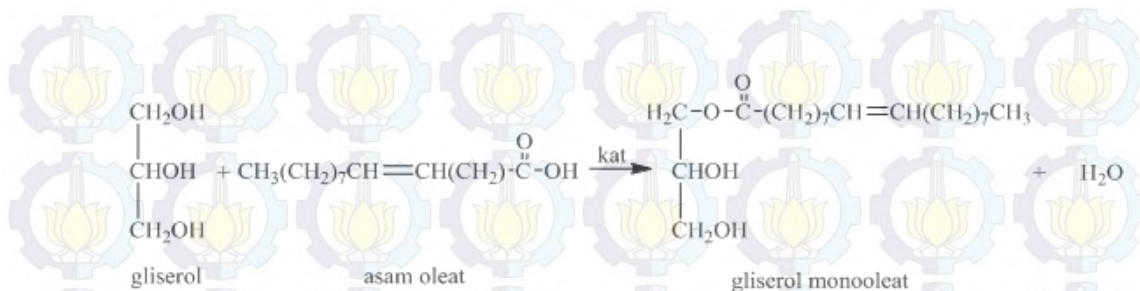
esterifikasi ini merupakan suatu senyawa yang mengandung gugus  $\text{-COOR}$  dan R dapat berupa alkil maupun aril. Gambar 2.6 menunjukkan skema reaksi esterifikasi asam karboksilat dengan alkohol. Reaksi esterifikasi merupakan reaksi yang dapat balik (*reversible*). Hal utama yang mempengaruhi laju reaksi esterifikasi adalah halangan sterik pada alkohol dan asam karboksilat yang direaksikan., sedangkan kekuatan asam dari asam karboksilat yang digunakan tidak berpengaruh besar pada pembentukan ester.



Gambar 2.8 Skema Reaksi Esterifikasi Asam Karboksilat dengan Alkohol

Salah satu contoh reaksi esterifikasi adalah reaksi antara asam lemak dengan gliserol. Secara konvensional reaksi esterifikasi ini menggunakan katalis asam homogen yaitu asam sulfat dan asam klorida. Esterifikasi asam lemak dengan gliserol dapat menghasilkan monogliserida, digliserida, dan trigliserida dengan tingkat variasi yang berbeda. Komposisi produk akhir dari reaksi tergantung pada perbandingan antara gliserol dengan asam lemak, jenis asam lemak, dan kondisi pada saat reaksi berlangsung. Beberapa jenis asam lemak seperti asam laurat, asam oleat, dan asam stearat akan mengalami esterifikasi yang sempurna dengan gliserol. Asam laurat dan asam oleat optimumnya membentuk monoester dan diester, sedangkan asam stearat membentuk diester dan triester. Berdasarkan penelitian sebelumnya, apabila reaksi gliserol dengan asam lemak berlangsung secara bertahap, yaitu tidak semua gugus OH pada gliserol digantikan oleh gugus asam lemak, maka akan terbentuk gliserol monogliserida, gliserol digliserida, dan air. Sesuai dengan kondisi diatas, jika gliserol direaksikan dengan asam oleat maka akan menghasilkan gliserol monooleat dalam campuran gliserol monooleat, gliserol dioleat, dan gliserol trioleat. Gambar 2.7 menunjukkan persamaan reaksi pembentukan gliserol monooleat.

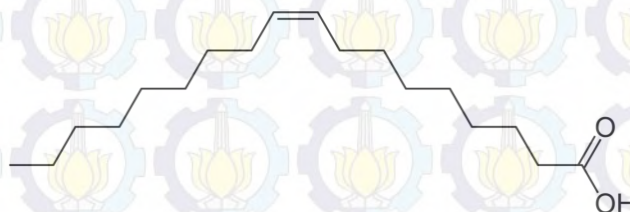




Gambar 2.9 Persamaan Reaksi Pembentukan Gliserol Monooleat

## 2.9 Asam Oleat

Asam oleat merupakan bahan baku yang melimpah yang banyak terdapat pada berbagai minyak nabati dan hewani serta dapat digunakan dalam berbagai industri oleokimia. Asam oleat adalah asam lemak tak jenuh rantai panjang dan memiliki rumus molekul  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ .



Gambar 2.10 Struktur Molekul Asam Oleat

Pada suhu ruangan, asam oleat berupa cairan kental seperti minyak dan tidak berwarna. Asam oleat memiliki titik didih dan titik lebur sebesar  $360^\circ\text{C}$  dan  $13^\circ\text{C}$  berturut-turut. Asam oleat tidak larut dalam air, tetapi larut dalam metanol dan memiliki densitas sebesar  $0,895\text{ g/mL}$ .

Asam oleat dikategorikan sebagai *natural fatty acid* karena terkandung dalam bahan makanan secara alami, selain itu asam oleat juga disebut sebagai *mono-unsaturated fatty acid* karena memiliki satu buah ikatan rangkap. Asam oleat merupakan asam lemak esensial yang mana dibutuhkan oleh tubuh, tetapi tubuh tidak dapat membuat atau membentuk asam lemak tersebut. Fungsi asam oleat untuk tubuh yaitu, sebagai sumber energi, sebagai zat antioksidan yang berfungsi untuk menghambat kanker, dapat menurunkan kadar kolesterol, sebagai media pelarut vitamin A, D, E, dan K.



## 2.10 Gliserol

Gliserol merupakan suatu trihidroksi alkohol yang terdiri atas tiga atom karbon. Setiap atom karbon memiliki gugus  $-OH$ , sehingga satu molekul gliserol dapat mengikat satu sampai tiga molekul asam lemak dalam bentuk ester yang kemudian disebut sebagai monogliserida, digliserida, dan trigliserida. Gliserol juga memiliki nama propan-1,2,3-triol atau trihidroksipropana dan dalam industri dikenal sebagai *sweetwater*.

Gliserol berupa cairan kental yang tidak berwarna dan tidak berbau, serta memiliki titik lebur sebesar  $18,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  dan titik didih sebesar  $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Gliserol memiliki sifat yang hidroskopis dan hidrofilik. Penelitian tentang gliserol terus dikembangkan untuk meningkatkan nilai tambah dari gliserol sisa produksi biodisel.

## 2.11 Gliserol Monooleat (GMO)

Gliserol monooleat (GMO) merupakan senyawa kimia aktif permukaan yang secara luas digunakan sebagai surfaktan non-ionic dan pengemulsi. GMO dihasilkan dari reaksi esterifikasi asam oleat dengan gliserol menggunakan katalis untuk membentuk ester monogliserida. Semua bahan pembuatan GMO berasal dari alam sehingga tidak berbahaya untuk lingkungan. Asam oleat dapat diekstrak dari produk alami dan gliserol dapat dibuat dari asam lemak alami. Secara fisik, GMO berupa cairan yang berwarna jernih kekuningan. GMO memiliki rumus molekul  $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_4$  dan berat molekul  $356,54\text{ g/mol}$ . Sifat lain dari GMO adalah tidak larut dalam air, sedikit larut dalam alkohol dingin dan larut dalam alkohol panas, kloroform, eter, etroleum eter, serta larut dalam minyak dan bersifat sebagai pengemulsi pada makanan. Seperti surfaktan lainnya, sifat gliserol monooleat ditentukan oleh sifat reaktan pembentuknya. Gliserol monooleat dapat membentuk suatu mikro emulsi di dalam air. Reaktan pembentuk gliserol monooleat yaitu gliserol dapat larut dengan baik dalam air, sedangkan asam oleat tidak larut dalam air, sehingga gliserol monooleat memiliki *Hydrophilic-Lipophilic Balance* (HLB) sebesar 3,8. Gliserol monooleat memiliki nama lain yaitu gliserol oleat, gliseril monooleat, gliseril oleat, dan monoolein. Gliserol monooleat memiliki dua ikatan  $-H$  donor dan empat ikatan  $-H$  aseptor.



Gliserol monooleat memiliki kegunaan yang spesifik yaitu sebagai antifoam dalam pengolahan jus dan sebagai emulsifier lipofilik untuk aplikasi air dalam minyak. Selain itu GMO juga berfungsi sebagai pelembab dan *flavoring agent*. Berbagai bentuk gliserol monooleat banyak digunakan dalam kosmetik dan secara luas digunakan sebagai eksipien pada antibiotik dan obat-obatan lainnya.

## 2.12 Reaksi Esterifikasi *Palm Fatty Acid Distillate* (PFAD)

PFAD adalah produk sampingan dari pabrik penyulingan minyak sawit mentah. PFAD mengandung asam lemak bebas atau *free fatty acid* (FFA) sebesar 70-95%. Komponen utama dari FFA PFAD adalah asam oleat, stearat dan palmitat. Indonesia adalah produsen minyak kelapa sawit terbesar. Pada tahun 2009, Indonesia ini menghasilkan minyak sawit mentah hingga menjadi 20,9 juta metrik ton, itu sebabnya tidak sulit untuk menemukan perusahaan pemasok PFAD.

Biodiesel merupakan bahan bakar terbarukan yang disintesis dari tanaman dan hewani. Biodiesel terdiri atas campuran alkil (metil/etil) ester rantai panjang asam lemak. Biodiesel memiliki spesifikasi yang menyerupai bahan bakar diesel dari petroleum. Biodiesel memiliki keunggulan dibandingkan diesel karena biodiesel lebih ramah lingkungan. Emisi biodiesel Sox, CO, senyawa organik dan padatan partikel lebih kecil dibandingkan diesel.

Biodiesel diperoleh dari proses esterifikasi. Esterifikasi adalah reaksi yang mengubah FFA dari minyak menjadi trigliserida menggunakan katalis asam. Trigliserida kemudian diubah menjadi mono alkil ester melalui transesterifikasi menggunakan katalis basa. Namun, transesterifikasi membutuhkan *raw material* yang rendah air, karena air dapat menetralkan sifat basa dari katalis. Selain itu, transesterifikasi menghasilkan produk sampingan berupa gliserol yang dapat menurunkan produksi biodiesel sekaligus menyulitkan proses pemisahan ester dikarenakan pembentukan emulsi. Oleh karena itu, reaksi esterifikasi menggunakan alkohol (metanol/etanol) merupakan alternatif yang utama karena dapat mengubah FFA dari minyak menjadi alkil ester dan air.

Chongkhong (2007) telah melaporkan bahwa biodiesel dapat diproduksi dari PFAD melalui reaksi esterifikasi menggunakan katalis asam. Katalis asam



yang umum digunakan antara lain asam sulfur, fosfor, hidroklorida, dan asam sulfur organik. Namun, penggunaan asam mineral menimbulkan masalah serius yang harus ditangani seperti korosi. Sehingga, padatan katalis yang stabil menjadi alternatif utama menggantikan katalis asam mineral. Cirujano (2014) membuktikan bahwa Zr-MOF merupakan katalis asam yang aktif dan stabil untuk reaksi esterifikasi (FFA) minyak jenuh maupun minyak tak jenuh.

## **2.13 Tinjauan Instrumen**

### **2.13.1 Difraksi Sinar-X (XRD)**

Difraksi sinar-X (XRD) merupakan suatu instrument untuk karakterisasi struktur kristal. Kristal merupakan susunan rapat dan teratur dari atom-atom ditinjau dari kristalografi. Susunan atom-atom tersebut dapat menentukan ukuran dan struktur kristal serta simetri distribusi densitas elektron. Pola difraksi pada XRD dapat digunakan untuk menentukan derajat kristalinitas, seperti suatu material nonkristal (amorf) memiliki derajat kristalinitas yang memberikan pola difraksi pendek dan puncak yang melebar. Sedangkan padatan kristal memberikan pola difraksi yang unik karena memiliki struktur atom yang khas.

Secara prinsip, difraksi sinar-X berawal dari cahaya monokromatik sinar-X yang merupakan pancaran energi dari elektron yang berpindah dari kulit luar ke kulit dalam karena elektron yang ada di kulit dalam telah terionisasi oleh energy foton yang diakibatkan dari tumbukan elektron-elektron (Ewing, 1985). Selanjutnya sinar-X diarahkan pada padatan kristalin hingga mengalami difraksi pada sudut yang berbeda terhadap sinar primer. Suatu kisi kristal yang dikenai sinar-X dengan sejumlah difraksi dapat memberikan pola difraksi tertentu. Seperti yang telah didefinisikan oleh hukum Bragg,

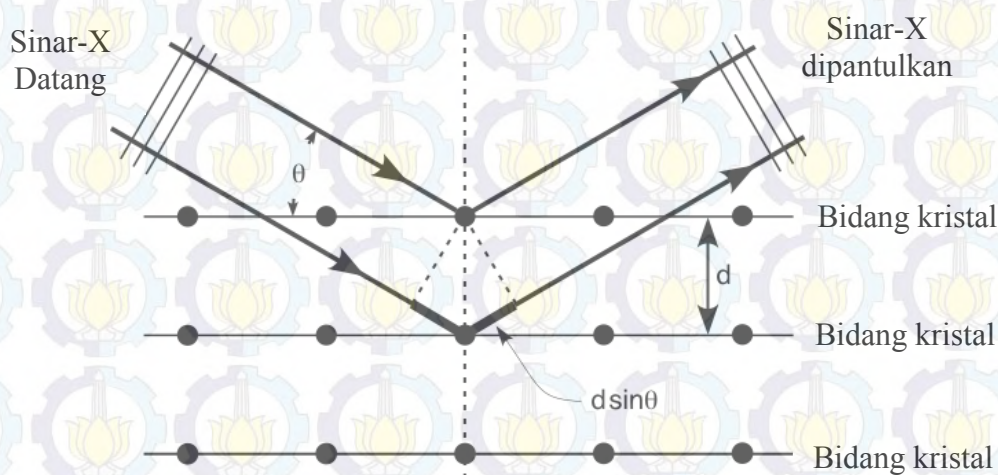
$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2.1)$$

setiap pola difraksi berhubungan dengan bidang kisi yang ditunjukkan oleh indeks Miller (h,k,l) dan terjadi pada sudut  $2\theta$  serta panjang gelombang ( $\lambda$ ) sinar-X. Dalam persamaan hukum Bragg, n adalah orde sinar yang merupakan bilangan bulat yang dimulai dari 1,  $\lambda$  adalah panjang gelombang radiasi (Å), d adalah jarak



antar bidang kisi ( $\text{\AA}$ ), dan  $\theta$  merupakan sudut difraksi seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.11.

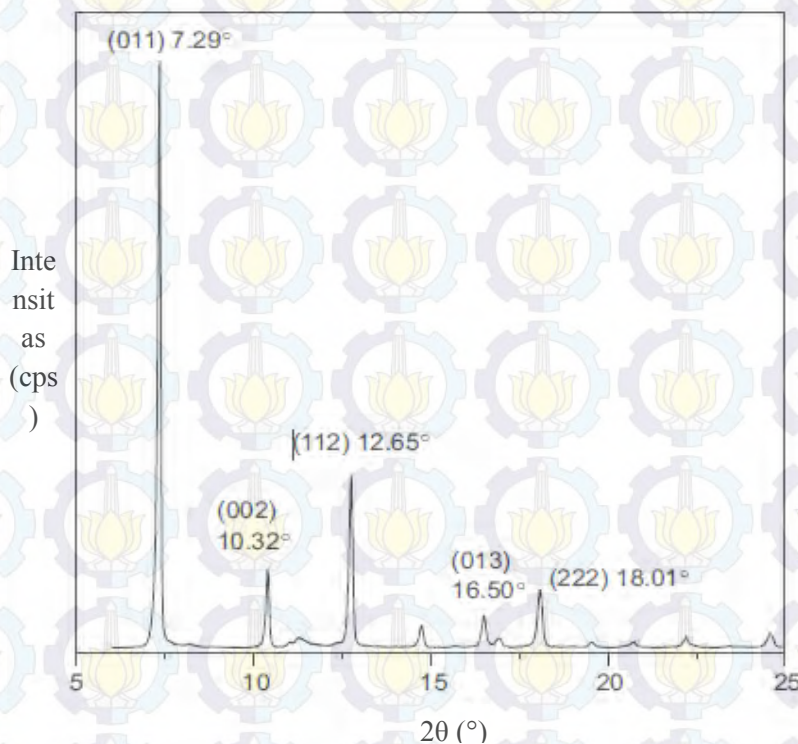
Suatu pola difraksi memberikan banyak informasi struktural seperti posisi sudut pantulan yang berhubungan dengan ukuran dan bentuk tiap unit sel. Posisi garis dalam  $2\theta$  dan intensitas relatifnya mendasari suatu identifikasi spesies dari pola difraksi. Melalui persamaan Bragg, nilai  $2\theta$  ditentukan oleh nilai  $d$ , sehingga nilai  $d$  dapat dihitung dari panjang gelombang yang diketahui dan sudut yang terukur. Identifikasi kristal yang dilakukan secara empiris memerlukan data standar dari nilai  $d$  dan garis intensitas kristal tunggal. Pengaturan standar dimulai dari nilai  $d$  dengan garis intensitas tinggi, kemudian dengan mempertimbangkan nilai  $d$  yang memiliki garis intensitas tertinggi pertama, kedua, ketiga, dan seterusnya dapat dilakukan eliminasi senyawa-senyawa lainnya.



Gambar 2.11 Difraksi Sinar-X

Contoh pola difraktogram hasil karakterisasi material ZIF-8 yang disintesis dengan metode ditunjukkan pada Gambar 2.12 solvothermal menggunakan pelarut DMF. Pada difraktogram terdapat beberapa puncak karakteristik, seperti pada sudut  $2\theta = 7,29^\circ$  terdapat puncak dengan intensitas yang tinggi, pada  $2\theta = 10,32^\circ$  dan  $12,65^\circ$  muncul puncak dengan intensitas sedang, dan pada  $2\theta = 16,50^\circ$  dan  $18,01^\circ$  muncul puncak dengan intensitas rendah (Zhanng, dkk., 2011).





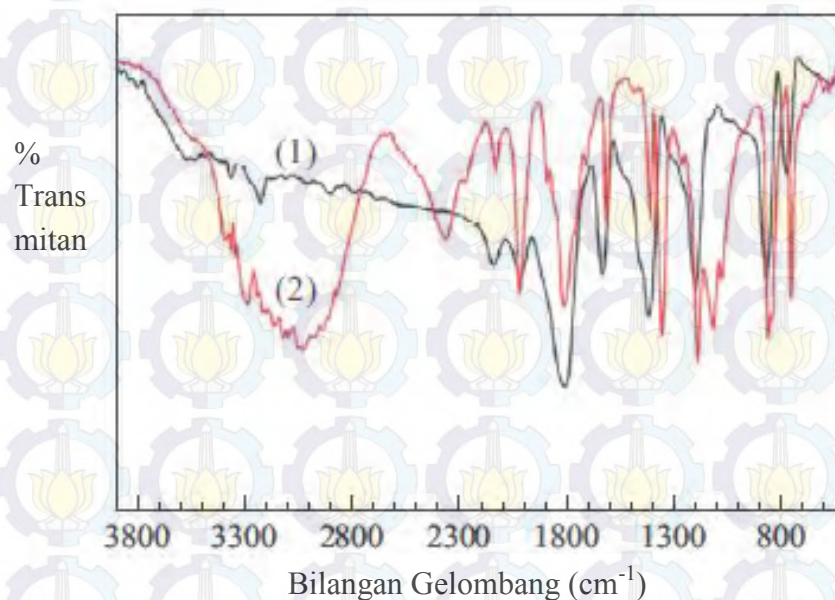
Gambar 2.12 Difraktogram ZIF-8 Hasil Sintesis (Zhang, dkk., 2011)

### 2.13.2 Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy (FTIR)

Spektroskopi FTIR merupakan metode karakterisasi suatu material yang menggunakan sinar infra merah yang dapat digunakan untuk menentukan gugus fungsi yang terkandung dalam suatu senyawa dan komposisi suatu campuran, serta membantu memberikan informasi dalam prediksi struktur suatu molekul. Karakterisasi dengan FTIR didasarkan pada molekul yang memiliki frekuensi spesifik yang dihubungkan dengan vibrasi internal dari atom gugus fungsi (Sibilia, 1996). Material yang dikarakterisasi dengan FTIR biasanya berupa material padatan, cair, atau gas. Karakterisasi FTIR untuk material padatan pada umumnya dibutuhkan hanya beberapa milligram. Karakterisasi material padatan tersebut dapat menggunakan teknik *pellet* KBr. KBr pada karakterisasi ini berfungsi sebagai pengencer untuk mengurangi kuat absorbansi senyawa padatan (Sibilia, 1996). Karakterisasi FTIR standarnya dapat berlangsung pada panjang gelombang 7000-400  $\text{cm}^{-1}$ . FTIR memiliki keunggulan dibandingkan dengan



spectrometer dispersi cahaya konvensional yaitu memiliki radiasi sumber sinar yang lebih tinggi, perbandingan sinyal yang ditingkatkan, waktu karakterisasi yang lebih cepat dan akurasi yang lebih tinggi (Sibilia, 1996). Prinsip kerja FTIR yaitu sinar infra merah dilewatkan pada interferometer dengan frekuensi yang bervariasi. Inti-inti atom pada material yang dikarakterisasi yang terikat secara kovalen akan mengalami getaran apabila molekul menyerap radiasi sinar merah dan energi yang diserap akan menyebabkan keanikan amplitudo getaran. Panjang gelombang serapan dari ikatan tertentu tergantung pada jenis ikatan tersebut, oleh karena itu jenis ikatan yang berbeda akan menyerap radiasi infra merah pada panjang gelombang yang berbeda pula. Radiasi infra merah yang terserap pada panjang gelombang tertentu berupa sinyal yang terukur pada interferometer dan berupa interferogram. Sinyal tersebut diolah dengan metode matematika *Fourier Transform*, sehingga dihasilkan spektra yang sama dengan spektra spektroskopi infra merah konvensional (Griffiths dan Haseth, 2007). Spektra yang dihasilkan oleh FTIR menunjukkan tingkatan jumlah senyawa dan frekuensi menunjukkan jenis senyawa yang terdapat pada material yang diuji.



Gambar 2.13 Spektra FTIR (1) ZIF-8 dan (2) 2-metilimidazol (Nguyen, dkk., 2012)



Spektra ZIF-8 yang ditunjukkan pada Gambar 2.13 menunjukkan perbedaan yang signifikan antara ZIF-8 dan 2-metilimidazol. Pada spektra 2-metilimidazol (2), pita yang lebar dan tajam pada bilangan gelombang 3400 hingga  $2200\text{ cm}^{-1}$  dengan puncak maksimum pada  $2650\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan ikatan hidrogen pada  $\text{N-H}\cdots\text{N}$ . Resonansi antara  $\text{N-H}\cdots\text{N}$  dan vibrasi stretching  $\text{N-H}$  ditunjukkan pada bilangan gelombang  $1846\text{ cm}^{-1}$ . Pita serapan tersebut tidak terlihat pada spektra ZIF-8. Hal tersebut membuktikan bahwa 2-metilimidazol telah terdeprotonasi sempurna selama pembentukan struktur ZIF (Nguyen, dkk., 2012).

### 2.13.3 *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)*

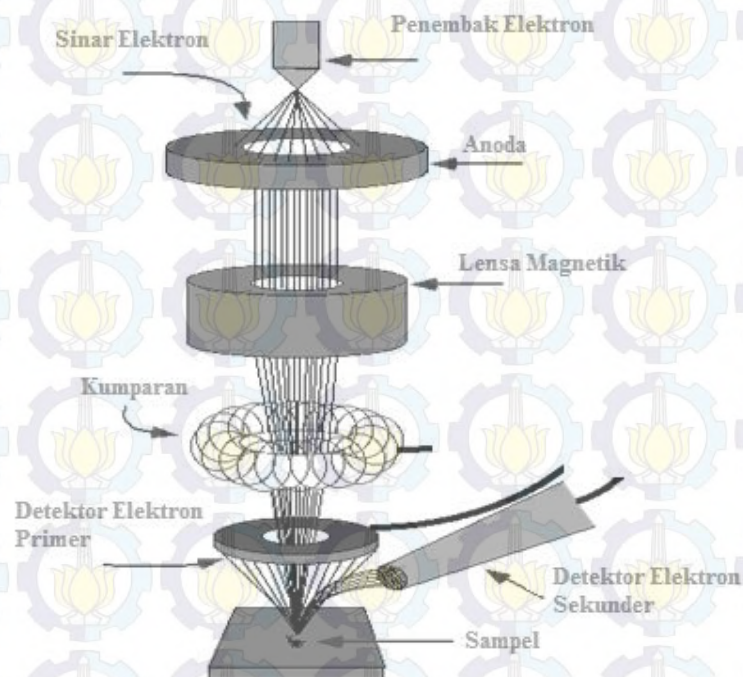
Scanning Electron Microscopy (SEM) merupakan salah satu mikroskop elektron untuk karakterisasi material dengan cara memindai material uji dengan sinar elektron. Karakterisasi dengan SEM bertujuan untuk mengetahui struktur mikro suatu material yang meliputi tekstur, morfologi, dan informasi struktur permukaan partikel pada kristal. Morfologi yang diamati oleh SEM berupa bentuk, ukuran dan susunan partikel.

SEM mirip dengan mikroskop optik, tetapi SEM tidak menggunakan berkas cahaya, melainkan menggunakan elektron sebagai sumber pencitraan dan medan elektromagnetik sebagai lensa. Prinsip kerja SEM yaitu dengan menembakkan sinar elektron yang dipantulkan dengan energi tinggi pada permukaan sampel. Permukaan sampel yang dikenai sinar elektron akan memantulkan kembali sinar elektron sekunder dari sampel. Sinar pantulan elektron yang memiliki intensitas tinggi akan dideteksi oleh detektor dan diolah dengan program pengolahan citra yang terdapat pada komputer (Gedde, 1995).

Pada Gambar 2.14 ditunjukkan diagram prinsip kerja SEM. Cara kerja SEM sesuai dengan diagram tersebut adalah yang pertama sampel diletakkan pada suatu kolom hampa pada mikroskop elektron tersebut. Setelah kolom sampel dalam keadaan hampa, penembak elektron memancarkan sinar dari elektron yang berenergi tinggi. Sinar elektron berjalan melewati lensa magnetik yang berfungsi untuk memfokuskan elektron yang ditembakkan. Sinar elektron yang sudah terfokus digerakkan ke seluruh permukaan sampel menggunakan *deflection coil*.



Sinar elektron mengenai seluruh permukaan sampel sehingga elektron sekunder akan terlepas dari permukaan sampel. Elektron-elektron sekunder tersebut akan diterima oleh detektor dan diubah menjadi suatu sinyal yang akan dibaca oleh komputer. Gambar hasil pemindaian sampel terbentuk dari sejumlah elektron sekunder yang dipancarkan oleh permukaan sampel (Purdue.edu, 2014).

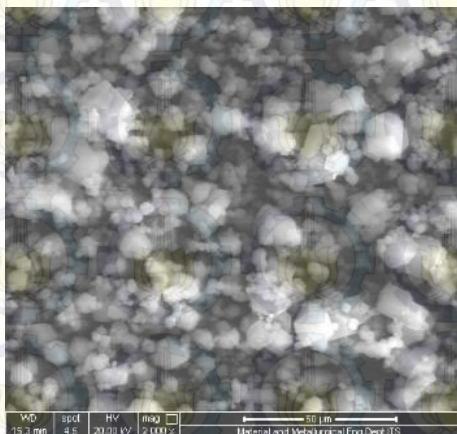


Gambar 2.14 Diagram Prinsip Kerja SEM (Purdue.edu, 2014)

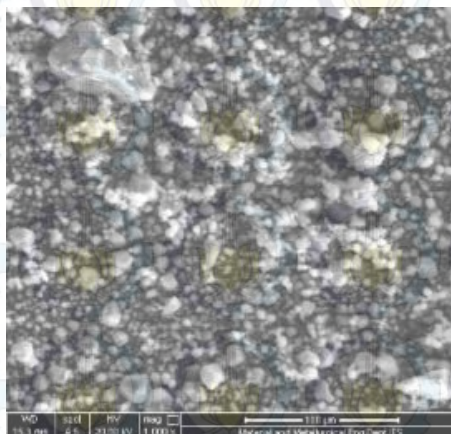
*Energy Dispersive X-Ray (EDX)* merupakan karakterisasi menggunakan pancaran sinar-X yang diemisikan ketika elektron mengenai sampel. Tingkat energi sinar-X tergantung dari tingkat energy kulit atom karena sinar-X diemisikan dari transisi elektron pada lapisan kulit atom. Fungsi pancaran sinar-X pada SEM adalah untuk menentukan komposisi kimia suatu material dalam skala mikro dan nano. Atom-atom penyusun material dan persentase massanya dapat diketahui dengan mendeteksi tingkat energy yang dipancarkan dari sinar-X dan intensitasnya.



Foto SEM ZIF-8 dan ZIF-8 yang di-*doping* Ni (5%) pada Gambar 2.15 menunjukkan perbedaan morfologi antara keduanya. ZIF-8 memiliki struktur yang teratur dan tidak terlihat adanya partikel kecil yang menempel. Sedangkan pada foto SEM Ni-ZIF-8 terlihat strukturnya yang lebih tidak teratur dan terdapat partikel kecil yang menempel (Yudianto dan Edianti, 2014).



(a)



(b)

Gambar 2.15 Foto SEM (a) ZIF-8 dan (b) Ni-ZIF-8 (Yudianto dan Edianti, 2014)

#### 2.13.4 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

Pada konsep karakterisasi adsorpsi gas dikenal dua istilah yaitu adsorbat dan adsorben. Adsorbat merupakan fase gas yang teradsorpsi pada permukaan material, sedangkan adsorben merupakan fase padatan yang mengadsorpsi gas atau sering disebut dengan substrat. Adsorpsi nitrogen merupakan adsorpsi fisik (fisisorpsi) yang berlangsung pada suhu 77 K dan tekanan vakum, karena pada kondisi tersebut gas lebih mudah teradsorpsi pada permukaan sampel. Karakterisasi ini tidak tergantung pada sifat kimia material, melainkan hanya tergantung pada luas permukaan dan struktur pori. Berdasarkan ukuran porinya (diameter pori), material padatan dapat dibedakan menjadi tiga jenis, yaitu mikropori (0-2 nm), mesopori (2-50 nm), dan makropori (> 50 nm). Luas permukaan sampel diukur dari jumlah molekul yang teradsorpsi pada monolayer, sedangkan ukuran pori ditentukan oleh tekanan kondensasi gas dalam pori-pori. Molekul-molekul gas pada monolayer biasanya teradsorpsi karena adanya gaya



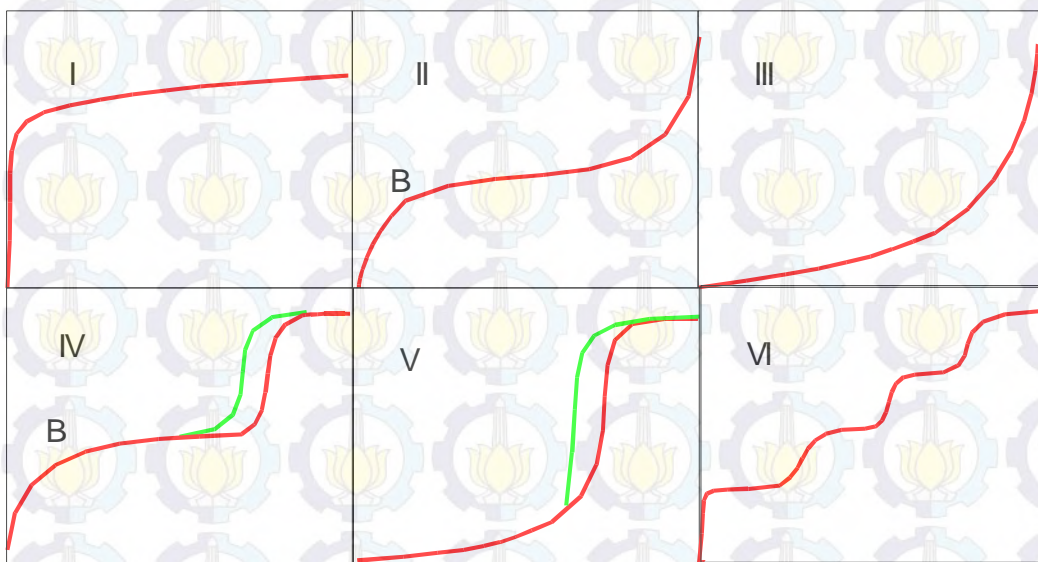
tarik molekul gas dan substrat, sedangkan molekul gas pada multilayer teradsorpsi karena gaya tarik molekul-molekul gas.

Menurut IUPAC, isothermal adsorpsi-desorpsi dapat diklasifikasikan menjadi enam tipe yaitu tipe I hingga tipe VI. Masing-masing grafik isothermal adsorpsi-desorpsi ditunjukkan pada Gambar 2.16. Tipe I menunjukkan fisisorpsi gas pada padatan mikropori dan kemisorpsi isothermal. Tipe ini mengikuti adsorpsi isothermal Langmuir. Tipe II biasanya khas untuk adsorpsi pada padatan nonpori dan merupakan adsorpsi multilayer. Isoterm tipe III terjadi kohesi yang kuat antara molekul-molekul teradsorpsi. Grafik tipe III ini khas untuk uap, seperti air pada padatan hidrofobik karbon aktif. Tipe IV mirip dengan tipe II pada tekanan rendah, tetapi pada tipe ini menunjukkan adanya loop histeresis yang disebabkan oleh kondensasi kapiler pada padatan mesopori pada tekanan tinggi. Isoterm tipe V mirip dengan tipe III pada tekanan rendah, tetapi pada tipe ini juga ditunjukkan adanya histeresis yang disebabkan oleh kondensasi kapiler pada padatan mesopori pada tekanan tinggi. Selanjutnya isothermal tipe VI memiliki grafik seperti anak tangga, dan biasanya terlihat untuk adsorpsi nitrogen pada karbon tertentu. Tipe ini juga tidak termasuk dalam klasifikasi Brunauer.

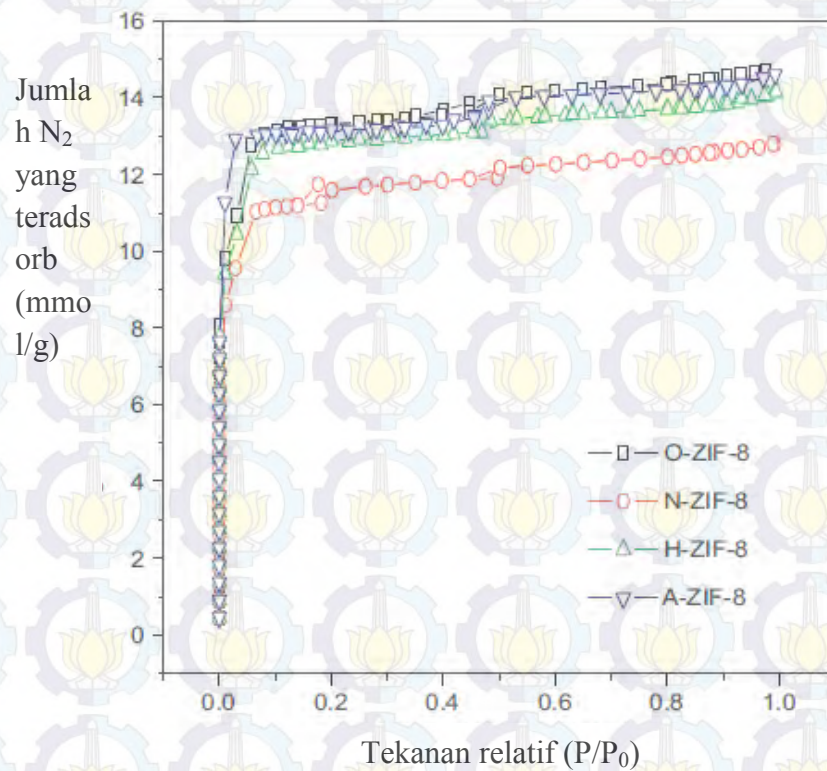
Teori adsorpsi yang banyak dikembangkan adalah teori Brunauer-Emmet dan Teller (BET). Persamaan BET hanya dapat digunakan untuk adsorpsi isotherm dengan nilai  $P/P_0$  antara 0,05-0,3 (Adamson, 1994). Persamaan tersebut didasarkan pada asumsi bahwa (1) terjadi adsorpsi multilayer, bahkan pada kondisi tekanan yang diabaikan, (2) interaksi antar molekul yang teradsorpsi, (3) kecepatan adsorpsi memiliki nilai yang sama dengan kecepatan desorpsi, (4) adsorben memiliki permukaan yang homogen, keadaan energinya sama.

Isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen material ZIF-8 yang telah dimodifikasi ditampilkan pada Gambar 2.17. Sesuai dengan grafik isotherm tersebut, semua material ZIF-8 yang termodifikasi menunjukkan isotherm tipe I. Hal tersebut menandakan bahwa semua material tersebut termasuk dalam ukuran mikropori. Berdasarkan hasil karakterisasi adsorpsi-desorpsi nitrogen dan perhitungan BET, urutan luas permukaan material tersebut yaitu O-ZIF-8 > H-ZIF-8  $\geq$  A-ZIF-8 > N-ZIF-8 (Zhang, dkk., 2011).





Gambar 2.16 Tipe Grafik Isotermal Adsorpsi-desorpsi (Gregg dan Sing, 1991)



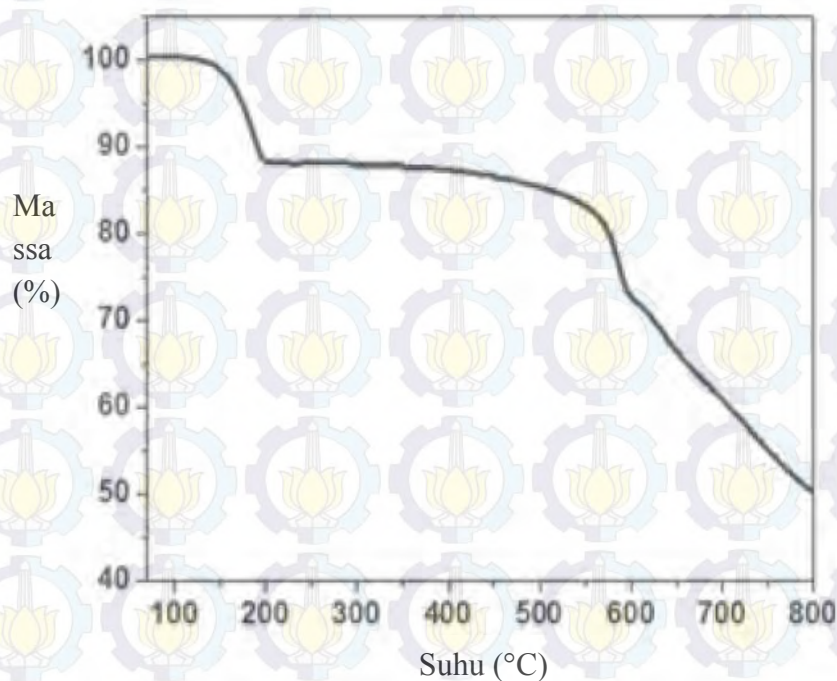
Gambar 2.17 Isoterm adsorpsi-Desorpsi nitrogen ZIF-8 yang dimodifikasi (Zhang, dkk., 2011)



### 2.13.5 Thermal Gravimetric Analysis (TGA)

Thermal Gravimetric Analysis (TGA) merupakan metode dinamik yang didasarkan pada pengurangan berat sampel yang diukur secara kontinyu sebagai fungsi suhu pada kecepatan tetap atau fungsi waktu (West, dkk., 1999).

Termogravimetri adalah suatu teknik karakterisasi variasi berat sampel sebagai fungsi temperatur pemanasan dalam atmosfer terkontrol. Variasi massa tersebut dapat berupa hilangnya berat (emisi uap) ataupun bertambahnya berat sampel (fiksasi gas), sehingga titik fokus karakterisasi ini adalah perubahan berat sampel terhadap pemanasan. Teknik karakterisasi ini dapat digunakan dalam penentuan kemurnian sampel, degradasi termal, perilaku dekomposisi, dan reaksi kimia yang melibatkan perubahan berat materi akibat absorpsi, desorpsi, dan kinetika kimia. Karakterisasi dengan TGA dilakukan di udara atau atmosfer gas inert seperti argon, helium, dan nitrogen, sehingga bermanfaat untuk memonitor stabilitas termal dan perubahan berat sampel. Selain itu, TGA juga memberikan informasi tentang produk akhir dan dapat menentukan perbedaan antara komposisi awal dan akhir suatu senyawa (Dann, 2002).



Gambar 2.18 Kurva TGA ZIF-8 (Pan, dkk., 2011)



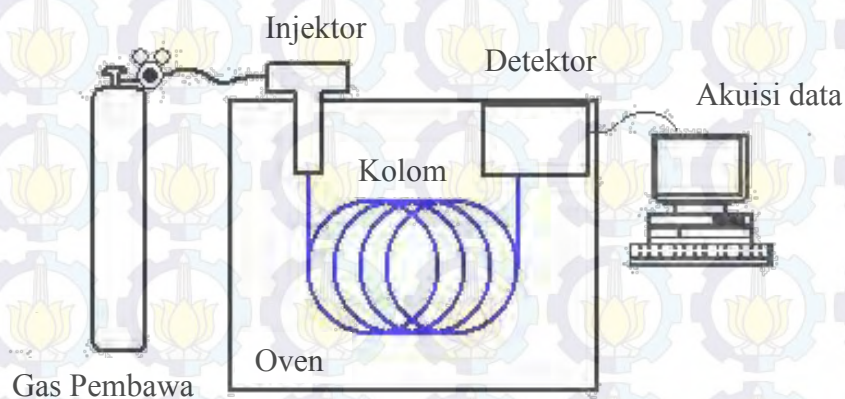
Kurva TGA hasil analisis material ZIF-8 yang dilakukan dengan aliran gas helium ditampilkan pada Gambar 2.18. Berdasarkan kurva tersebut, dapat dilihat bahwa pada suhu 200 °C terlihat adanya penurunan berat sampel sekitar 11,8%. Penurunan berat tersebut kemungkinan terjadi karena terlepasnya molekul air secara fisis dari material ZIF-8. Pada rentang suhu 200 – 500 °C tidak terjadi penurunan berat dan menandakan material ZIF-8 memiliki stabilitas termal yang tinggi. Penurunan berat terjadi lagi pada suhu sekitar 550 °C yang menandakan material ZIF-8 mulai mengalami kerusakan (ketidakstabilan) pada suhu tersebut (Pan, dkk., 2011).

#### **2.13.6 Kromatografi Gas (GC)**

Kromatografi merupakan suatu metode pemisahan secara fisik dimana komponen yang akan dipisahkan didistribusikan di antara dua fase, yaitu fasa diam (stasioner) dan fasa gerak (gas pembawa). Fasa diam dapat berupa cairan atau padatan yang didukung pada suatu matriks padatan inert, sedangkan fasa gerak berupa gas inert seperti Helium, Nitrogen, dan Argon. Suatu sampel uji yang mengandung campuran zat akan dibawa oleh fasa gerak dan dipisahkan melalui interaksi dengan fasa diam berdasarkan perbedaan afinitasnya. Zat yang afinitasnya lebih rendah dari fasa diam akan keluar lebih awal dibandingkan dengan zat yang afinitasnya lebih tinggi. Skema kerja kromatografi gas ditunjukkan pada Gambar 2.19.

Sesuai dengan skema diatas, prinsip kerja kromatografi gas yaitu diawali dengan penguapan sampel yang kemudian dimasukkan ke dalam kolom melalui injektor. Komponen-komponen sampel tersebut akan terdistribusi dalam kesetimbangan antara fasa diam dan fasa gerak. Selanjutnya komponen yang keluar dari kolom akan diterima oleh detektor dan diolah oleh komputer menjadi kromatogram. Penggunaan kromatografi gas untuk analisis dapat dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti polaritas fasa diam, suhu, laju alir gas pembawa, dan panjang kolom.





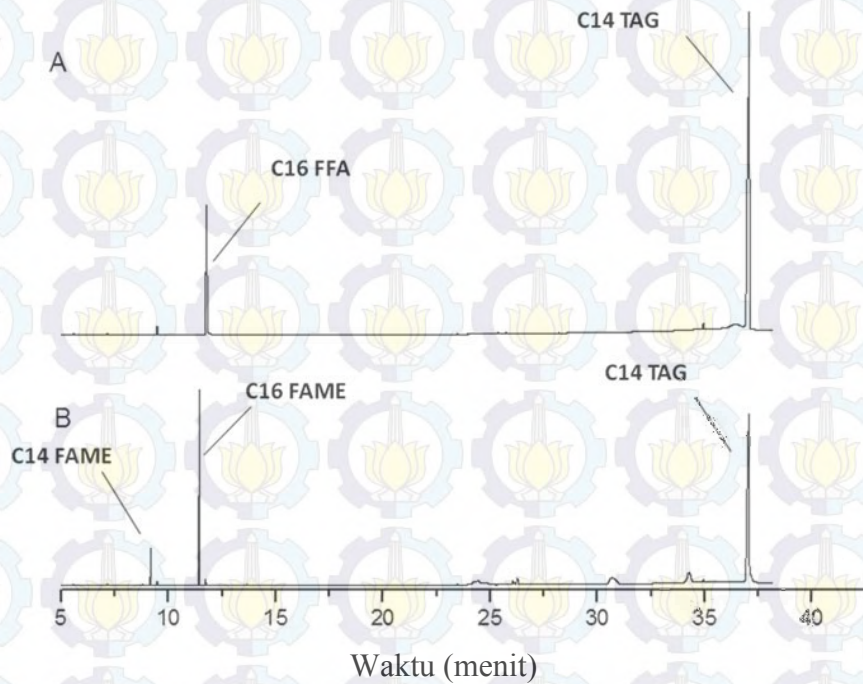
Gambar 2.19 Skema Kerja Kromatografi Gas

Kromatografi gas merupakan instrumen untuk analisis secara kualitatif maupun kuantitatif. Analisis secara kualitatif dilakukan dengan menyesuaikan waktu retensi analit dengan waktu retensi standar. Analisis secara kuantitatif dapat dilakukan dengan beberapa metode seperti persentase luas puncak, eksternal standar, dan internal standar. Persentase luas puncak merupakan metode kuantitatif yang sederhana. Pada metode ini, detektor memberikan respon identik untuk semua senyawa, sehingga dalam perhitungan persentase luas puncak (menyatakan persentase analit dan sampel), dapat dipilih puncak dari analit dan dibagi dengan jumlah luas semua puncak. Pada metode standar eksternal dibutuhkan analisis dari banyak sampel. Analisis dilakukan pada sampel yang mengandung satu atau banyak analit dan mencatat luas puncak analit. Faktor respon dapat dihitung dari luas puncak analit dibagi dengan jumlah analit. Faktor respon tersebut dapat dihitung untuk masing-masing analit sehingga dapat digunakan untuk menghitung faktor respon relatif dua analit. Faktor respon relatif dapat digunakan untuk menghitung konsentrasi salah satu analit yang belum diketahui. Metode yang terakhir adalah metode standar internal, yaitu metode yang digunakan untuk penentuan jika terjadi abnormalitas karena analit yang dipilih untuk standar internal ini adalah analit yang mempunyai waktu retensi dan luas yang bisa diperkirakan.

Penggunaan kromatografi gas untuk selektivitas produk telah dilaporkan oleh Kail, dkk.(2012) seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.20. Kromatogram tersebut merupakan kromatogram produk reaksi esterifikasi, dimana Gambar 2.20



(A) merupakan kromatogram material awal dan Gambar 2.20(B) merupakan kromatogram produk hasil selektivitas esterifikasi.



Gambar 2.20 Kromatogram yang mengilustrasikan prosedur esterifikasi yang selektif pada campuran FFA dan TAG: (A) material awal dan (B) produk hasil reaksi esterifikasi (Kail, dkk., 2012)



## BAB 3

### METODE PENELITIAN

#### 3.1 Alat dan Bahan

##### 3.1.1 Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: gelas kimia, botol vial, pengaduk magnet, pipet tetes, pipet volume, labu ukur, gelas ukur, kaca arloji, termometer, corong *Buchner*, lumpang agate, pompa vakum, neraca analitik, dan oven listrik. Sedangkan instrument yang digunakan untuk karakterisasi adalah spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR) Shimadzu *Instrument Spectrum One* 8400S, *X-ray Diffractometer* (XRD) Philips X'Pert PN-1830, *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX) Zeiss EVO MA 10, *Thermogravimetry Analyzer* (TGA-METTLER TOLEDO), dan N<sub>2</sub>-adsorpsi *Quantachome*.

##### 3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam sintesis Sn-ZIF-8 yaitu seng nitrat heksahidrat ( $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , *Sigma-Aldrich*, 99,0%), timah(II) klorida ( $\text{SnCl}_2$ , *Sigma-Aldrich*), 2-metilimidazol (MeIM, *Sigma-Aldrich*, 99,0%), *N,N*-dimetilformadida (DMF, *Merck*, 99,8%), dan metanol (MeOH, *Merck*, 99,9%). Sedangkan untuk aplikasi pada reaksi pembentukan monogliserida menggunakan asam oleat (*Sigma-Aldrich*, 99%), gliserol (*Aldrich*, 99%), *tert*-butanol (*Sigma-Aldrich*, 99,5%), gliserol monooleat (*Sigma-Aldrich*), dan *n*-hexane (*merck*, 97%). Pada reaksi esterifikasi PFAD bahan-bahan yang digunakan adalah *palm fatty acid distillate* (PFAD), 2-propanol (*Merck*, 99,5%), Indikator PP, dan NaOH (*Sigma-Aldrich*, 97%).

#### 3.2 Sintesis ZIF-8 Doping Sn (Sn-ZIF-8)

Pada penelitian ini, *Zeolitic Imidazolate Framework-8* yang di-doping ion logam Sn disintesis melalui metode solvotermal yang mengacu pada penelitian Sulisty (2013). Pelarut yang digunakan adalah *N,N*-dimetilformamida (DMF) pada suhu 120 °C dengan waktu sintesis yaitu 24 jam. Sn-ZIF-8 disintesis dengan



melarutkan 2,3790 gram seng nitrat ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dan  $\text{SnCl}_2$  dengan variasi 2,5-15% dan 2-metilimidazol 1,3120 gram dengan 15 mL *N,N*-dimetilformamida. Kedua campuran tersebut dicampurkan dan kemudian dimasukkan ke dalam botol duran tertutup sambil dilakukan pengadukkan dengan *magnetic stirrer* selama 20 menit hingga homogen. Selanjutnya larutan tersebut dipanaskan dalam oven dengan suhu  $120^\circ\text{C}$  dan dibiarkan selama 24 jam. Setelah proses pemanasan, campuran didinginkan hingga mencapai suhu ruang. Endapan yang terbentuk kemudian didekantasi dan ditambahkan 15 mL metanol ( $\text{MeOH}$ ) didiamkan selama 24 jam. Pencucian dengan metanol dilakukan sebanyak dua kali. Padatan yang diperoleh dipanaskan dalam oven dengan suhu  $70^\circ\text{C}$  selama 2 jam.

Tabel 3.1 Komposisi Bahan untuk Sintesis Sn-ZIF-8

Sampel	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	MeIm (g)	$\text{SnCl}_4$ (g)	DMF (mL)
Sn-ZIF-8 2,5%	2,3196	1,3120	0,0594	30
Sn-ZIF-8 5%	2,2600	1,3120	0,1190	30
Sn-ZIF-8 7,5%	2,2006	1,3120	0,1784	30
Sn-ZIF-8 10%	2,1410	1,3120	0,2380	30
Sn-ZIF-8 15%	2,0222	1,3120	0,3568	30

### 3.3 Karakterisasi

#### 3.3.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

Sampel Sn-ZIF-8 yang dikarakterisasi diambil  $\pm 0,5$  gram dan ditempatkan pada *sample holder*. Sampel tersebut kemudian disinari dengan sumber sinar Cu  $\text{K}\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) pada 40 kV dan 30 mA dengan skala  $2\theta$  sebesar  $5 - 40^\circ$  dan kecepatan *scan* sebesar  $0,020^\circ/\text{detik}$ . Data yang diperoleh berupa harga  $d$  spacing,  $2\theta$ , dan intensitas puncak difraksi dari sampel. Setelah data hasil karakterisasi diperoleh, kemudian data tersebut dicocokkan dengan data referensi.

#### 3.3.2 Fourier Transform Infra-Red (FTIR)

Sampel Sn-ZIF-8 didispersikan dalam KBr dengan perbandingan sampel : KBr = 1 : 99. Sampel dan KBr dicampur dan ditumbuk dengan mortar agate kemudian dicetak menjadi pelet dengan cara dimampatkan menggunakan tekanan



hidrolik. Pelet yang terbentuk ditempatkan dalam *sample holder* dan spektranya direkam pada daerah bilangan gelombang  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  dengan pemisahan spektrum  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.3.3 Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX)

*Scanning Electron Microscopy* digunakan untuk mengetahui morfologi permukaan sampel. Pengujian dilakukan dengan meletakkan sampel Sn-ZIF-8 dalam *sample holder* secara menyebarkan yang ditempel di *copper tape*, kemudian dilanjutkan dengan penghambusan untuk menghilangkan debu. Selanjutnya dilakukan pelapisan dengan menggunakan emas dan diamati morfologinya dengan pemotretan menggunakan SEM-EDX (*Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray*).

### 3.3.4 Adsorpsi-desorpsi Nitrogen

Instrument yang digunakan dalam karakterisasi  $\text{N}_2$  adsorpsi-desorpsi ini adalah *Quata Chrome Corporation* (Nova-1200). Sebelum karakterisasi, sampel sebanyak 0,2 gram divakum pada suhu  $300^\circ\text{C}$  selama 3 jam, kemudian dialiri gas nitrogen pada suhu 77 K. Distribusi ukuran pori dianalisis dengan metode BJH (Barret-Joiner-Halenda) dan HK (Horvath-Kavazoe), sedangkan luas permukaan spesifik ( $S_{\text{BET}}$ ) dihitung dengan persamaan BET (Brunauer-Emmet-Teller).

### 3.3.5 Thermal Gravimetry Analysis (TGA)

Sampel Sn-ZIF-8 yang dikarakterisasi diambil  $\pm 10 \text{ mg}$  dan ditempatkan dalam *sample holder*. Kemudian sampel dipanaskan dengan laju pemanasan  $10^\circ\text{C}/\text{menit}$  hingga mencapai suhu  $800^\circ\text{C}$ . Perubahan massa Sn-ZIF-8 yang dikarakterisasi direkam dengan *recorder*.

## 3.4 Uji Aktivitas Katalitik Sn-ZIF-8

Aktivitas katalitik dari material hasil sintesis diujikan pada reaksi esterifikasi asam oleat dengan gliserol untuk menghasilkan gliserol monooleat serta reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol. Reaksi esterifikasi ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh penambahan ion Sn(II) pada ZIF-8 terhadap aktivitasnya sebagai katalis.



### 3.4.1 Esterifikasi Asam Oleat dengan Gliserol

Reaksi esterifikasi ini diawali dengan mereaksikan asam oleat, gliserol, pelarut tert-butanol dan katalis Sn-ZIF-8 hasil sintesis pada labu leher tiga yang dilengkapi dengan pemanas, termometer, kondensor, dan *magnetic stirrer*. Rangkaian alat untuk reaksi esterifikasi asam oleat dan gliserol ditunjukkan pada Gambar 3.1.

Dalam reaksi esterifikasi tersebut, perbandingan mol antara asam oleat dan gliserol yang digunakan adalah 0,1 : 1 dengan adanya pelarut *tert*-butanol dan katalis. Perbandingan pelarut dengan campuran asam oleat dan gliserol adalah 2:1, sedangkan katalis yang digunakan sebanyak 5% dari berat asam oleat. Reaksi tersebut diamati pada suhu 150 °C selama 24 jam.



Gambar 3.1 Reaktor untuk Reaksi Esterifikasi

Hasil reaksi esterifikasi dianalisis secara kualitatif dan kuantitatif dengan kromatografi gas (GC) untuk menentukan konsentrasi produk dan asam oleat yang tersisa, sehingga aktivitas katalis dapat diketahui melalui perhitungan konversi asam oleat.



Persentase aktivitas atau konversi dan selektivitas katalis dapat ditentukan melalui perhitungan dengan rumus sebagai berikut:

- Aktivitas atau konversi

$$\text{Aktivitas/konversi} = \frac{\text{mol reaktan awal} - \text{mol reaktan sisa}}{\text{mol reaktan awal}} \times 100\% \quad (3.1)$$

- Selektivitas

$$\text{Selektivitas} = \frac{\text{mol produk terbentuk}}{\text{mol reaktan awal} - \text{mol reaktan sisa}} \times 100\% \quad (3.2)$$

### 3.4.2 Esterifikasi PFAD

Campuran reaktan terdiri atas 0,2112 g PFAD yang dilarutkan dalam 7,92 g metanol dan ditambahkan katalis Sn-ZIF-8 sebanyak 0,1056 g dan dimasukkan dalam labu bulat. Campuran reaktan dan katalis direaksikan 2 jam pada suhu 65°C. Produk hasil esterifikasi dipisahkan dari katalis melalui filtrasi. Kemudian, produk hasil esterifikasi diuji kadar FFA dengan metode titrasi asam-basa dan kadar biodiesel dari analisis hasil GC.

Kadar FFA ditentukan dengan metode titrasi asam-basa dengan indikator fenolphthalien (PP). Sejumlah sampel minyak yang telah ditimbang dilarutkan dalam isopropil alkohol (2-propanol) lalu dipanaskan. Setelah dingin, sampel minyak diberi 3 tetes indikator PP dan dilakukan titrasi dengan NaOH yang telah distandarisasi dengan asam oksalat. Volume NaOH dihitung hingga larutan berubah dari warna kekuningan menjadi merah muda. Kadar FFA dihitung dengan persamaan 3.3.

$$\text{FFA} = \frac{V_{\text{NaOH}} (\text{mL}) \times N_{\text{NaOH}} (\text{N}) \times 25,6 (\text{g/mol})}{\text{massa sampel (g)}} \quad (3.3)$$



*“Halaman ini sengaja dikosongkan”*



## BAB 4

### HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini diawali dengan sintesis ZIF-8 dengan *doping* ion Sn (Sn-ZIF-8) melalui metode solvotermal dalam pelarut DMF. *Doping* ion Sn dilakukan dengan menambahkan SnCl<sub>2</sub> dengan variasi 2,5-15% dari massa atau 4-24% dari mol seng nitrat. Padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan difraktometer sinar-X (XRD), *Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy* (FTIR), *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX), Adsorpsi-desorpsi nitrogen, dan *Thermal Gravimetric Analysis* (TGA) serta diaplikasikan sebagai katalis. Kinerja katalis diuji melalui reaksi esterifikasi asam oleat dan gliserol dengan variasi suhu reaksi. Konsentrasi hasil reaksi ditentukan dengan *Gas Chromatography* (GC) melalui metode standar eksternal yang kemudian diperoleh aktivitas dan selektivitas katalis terhadap produk yang dihasilkan.

#### 4.1 Hasil Sintesis Sn-ZIF-8

Metode solvotermal pada sintesis ini dipilih karena ZIF-8 yang dihasilkan pada penelitian sebelumnya memiliki stabilitas termal lebih tinggi dibandingkan dengan metode hidrotermal yaitu mencapai 450 °C (Nguyen dkk., 2012). Prekursor yang digunakan dalam sintesis ini adalah seng nitrat (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) sebagai sumber logam Zn<sup>2+</sup>, 2-metilimidazol (MeIm) sebagai sumber ligan organik, dan SnCl<sub>2</sub> sebagai *doping* ion logam.

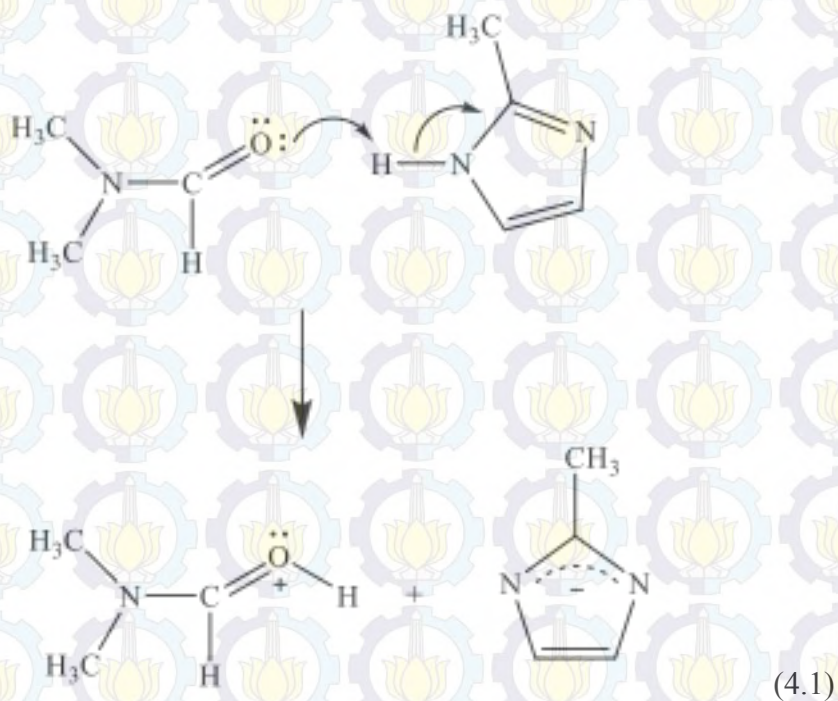
Menurut Jiang (2015), ZIF-8 yang terbentuk tersusun atas atom seng yang mengikat empat atom nitrogen dari MeIm, sehingga terkoordinasi secara tetrahedral. Dalam *cluster* yang terbentuk, atom Zn dihubungkan oleh atom N pada ligan MeIm yang membentuk unit kristal berbentuk kubus. Framework ZIF-8 membentuk topologi sodalit yang memiliki sisi heksagonal.

Sintesis ZIF-8 diawali dengan pencampuran Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O dengan SnCl<sub>2</sub> dan pelarutan 2-metilimidazol dalam DMF. Pencampuran antara seng nitrat dengan SnCl<sub>2</sub> bertujuan agar terjadi kompetisi antara Zn<sup>2+</sup> dan Sn<sup>2+</sup> dalam interaksinya dengan ligan MeIm. Sedangkan pelarutan MeIm dalam DMF

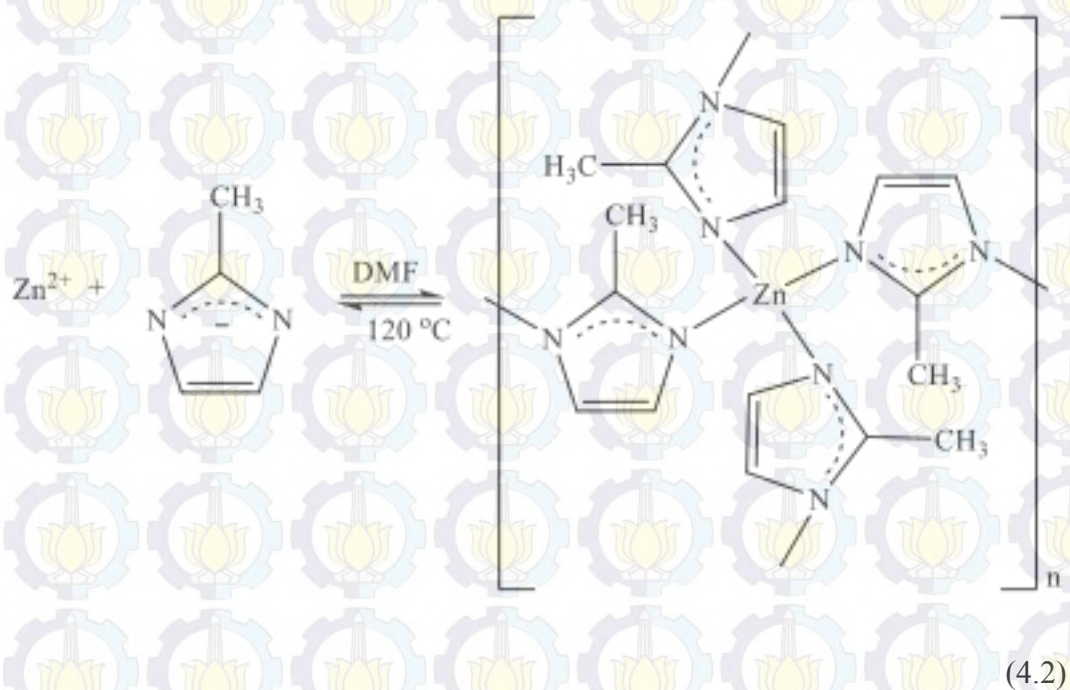


bertujuan untuk deprotonasi MeIm (Grimmett, 1997), sehingga dapat terjadi reaksi antara ligand dengan ion logam sesuai dengan reaksi berikut:

- Reaksi deprotonasi 2-metilimidazol



- Interaksi antarligan terprotonasi dengan ion logam





Campuran antara  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{SnCl}_2$  dilarutkan dalam larutan MeIm yang telah terprotonasi. Variasi  $\text{SnCl}_2$  yang digunakan adalah 0-15% dari massa seng nitrat. Larutan tersebut diaduk selama 20 menit pada suhu kamar agar merata dan menghasilkan larutan putih keruh yang disebabkan oleh reaktivitas  $\text{Sn}^{2+}$  lebih rendah dari  $\text{Zn}^{2+}$  sehingga larutan yang dihasilkan tidak tercampur secara homogen (Anbar dan Hart, 1965). Semakin banyak  $\text{SnCl}_2$  yang ditambahkan, larutan yang dihasilkan semakin keruh. Sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Ediaty dan Nadifah (2015), campuran tersebut dipanaskan dalam oven pada suhu  $120^\circ\text{C}$  selama 24 jam. Pemanasan dilakukan pada suhu  $120^\circ\text{C}$  karena suhu tersebut hampir mencapai titik didid pelarut DMF dan dapat menghasilkan kristalinitas yang tinggi (Phan, dkk., 2009). Selain itu suhu dan waktu reaksi yang digunakan merupakan kondisi optimum dalam sintesis ZIF-8 (Kurniansyah, 2013).

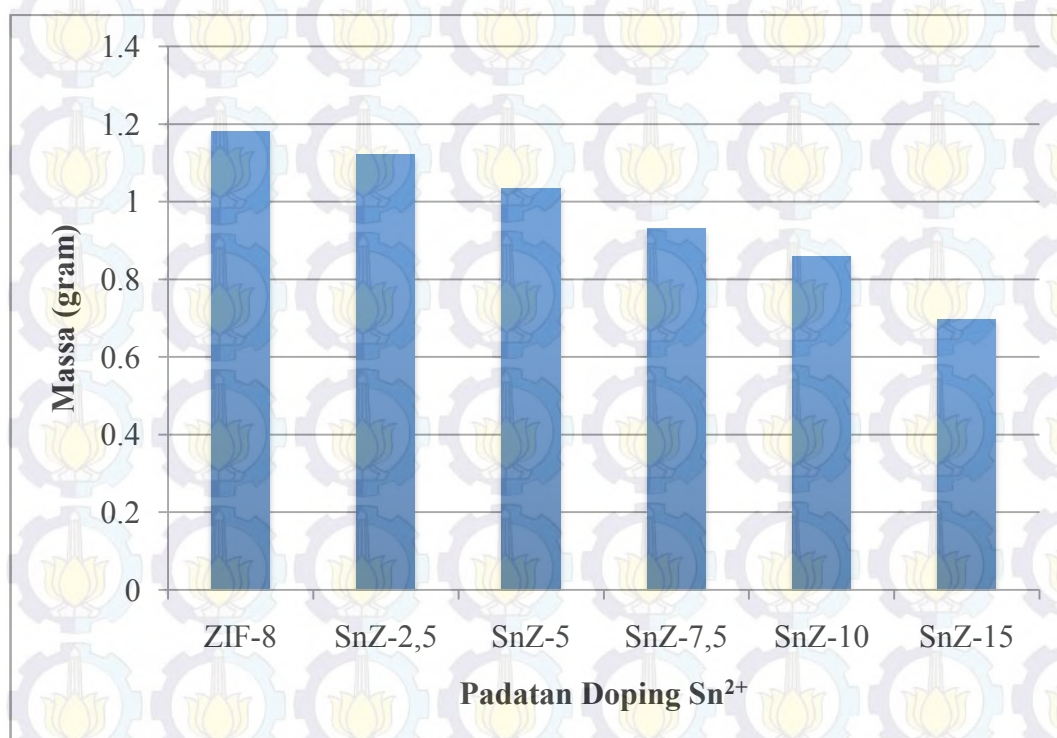
Selama proses pemanasan (solvothermal) terjadi reaksi antara ion  $\text{Sn}^{2+}$  dengan reaktan ( $\text{Zn}^{2+}$  dan MeIm) dalam pelarut DMF. Kemungkinan yang terjadi pada reaksi tersebut adalah ion  $\text{Sn}^{2+}$  menggantikan ion  $\text{Zn}^{2+}$  pada framework ZIF-8. Berdasarkan teori pembentukan senyawa kompleks, ion  $\text{Zn}^{2+}$  dapat digantikan dengan ion lainnya yang memiliki bilangan koordinasi sama, muatan sama, dan jari-jari ionik yang tidak berbeda jauh. Oleh karena itu,  $\text{Zn}^{2+}$  yang memiliki bilangan koordinasi empat dengan jari-jari ioniknya  $0,6 \text{ \AA}$  dapat digantikan oleh ion  $\text{Sn}^{2+}$  dengan jari-jari ionik sebesar  $0,55 \text{ \AA}$  (Ahrens, 1952 dan Shannon, 1976).

Setelah proses solvothermal terbentuk padatan berwarna kekuningan pekat dan filtrat berwarna kuning keruh. Seperti yang telah dilaporkan oleh Park, dkk. (2006), padatan kuning muda yang dihasilkan merupakan hasil reaksi dari logam  $\text{Zn}^{2+}$  dan/atau  $\text{Sn}^{2+}$  dengan ligan MeIm. Padatan tersebut dipisahkan dari filtratnya dan dicuci dengan metanol untuk menghilangkan sisa DMF yang terjebak pada kerangka ZIF-8 maupun Sn-ZIF-8. Selanjutnya padatan dikeringkan dalam oven pada suhu  $70^\circ\text{C}$  untuk menghilangkan sisa metanol yang terjebak dalam kerangka. Setelah dikeringkan, padatan mengalami perubahan warna menjadi lebih muda dari sebelumnya. Padatan hasil sintesis dengan variasi *doping* 0-15% dinotasikan secara berturut-turut sebagai ZIF-8; SnZ-2,5; SnZ-5; SnZ-7,5;



SnZ-10; dan SnZ-15. Massa padatan yang dihasilkan ditunjukkan pada Gambar 4.1.

Berdasarkan Gambar 4.1 massa padatan yang dihasilkan semakin sedikit seiring dengan penambahan persentase *doping* ion Sn. Padatan ZIF-8 yang dihasilkan tanpa *doping*  $\text{Sn}^{2+}$  sekitar 1,1821 g. Sedangkan padatan ZIF-8 dengan *doping*  $\text{Sn}^{2+}$  (SnZ-2,5 - SnZ-10) mengalami penurunan massa yang tidak signifikan. Penurunan massa yang dihasilkan ini kemungkinan disebabkan karena reaktivitas  $\text{Sn}^{2+}$  lebih rendah dibandingkan dengan  $\text{Zn}^{2+}$  sehingga reaksi yang terjadi antara ligan MeIm dengan  $\text{Sn}^{2+}$  lebih sedikit dibandingkan dengan  $\text{Zn}^{2+}$  (Kotz, dkk., 2010).



Gambar 4.1 Diagram Massa Padatan terhadap Presentase *Doping*  $\text{Sn}^{2+}$

Sesuai dengan penelitian Schejn, dkk. (2014), yaitu sintesis ZIF-8 dengan *doping* ion logam  $\text{Cu}^{2+}$ , penambahan atau penggabungan logam  $\text{Cu}^{2+}$  dalam kisi kristal dari ZIF-8 dapat memperlambat pembentukan endapan pada saat sintesis. Selain itu penambahan ion logam  $\text{Cu}^{2+}$  berlebih dapat merusak struktur dan framework dari ZIF-8. Hal tersebut sesuai dengan hasil sintesis Sn-ZIF-8 pada



penelitian ini karena ion logam  $\text{Cu}^{2+}$  juga memiliki reaktivitas yang lebih rendah dari ion logam  $\text{Zn}^{2+}$  (Kotz, dkk., 2010).

## 4.2 Karakterisasi Sn-ZIF-8 Hasil Sintesis

### 4.2.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

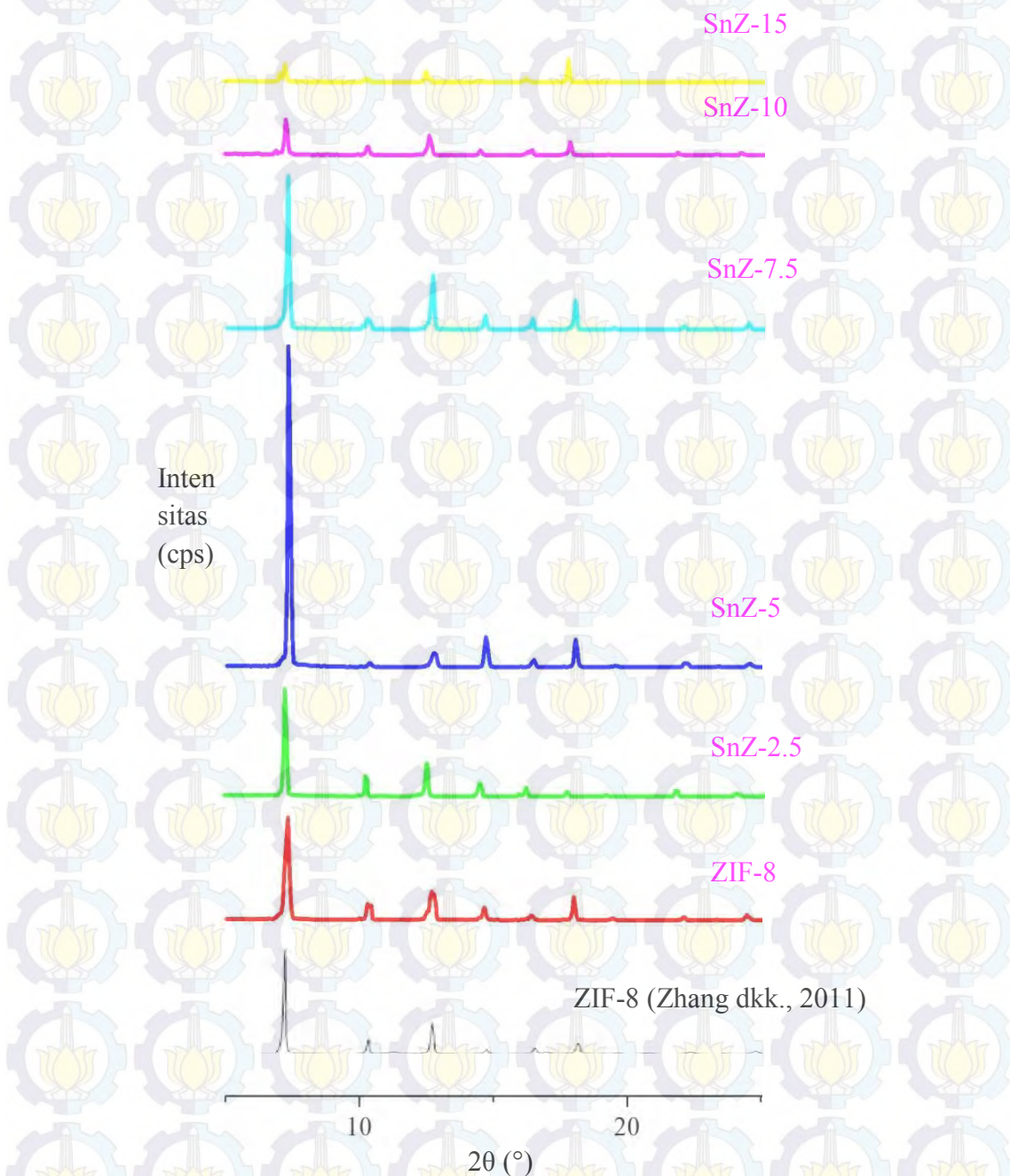
Masing-masing padatan hasil sintesis dikarakterisasi strukturnya dengan difraktometer sinar-X. Karakterisasi ini bertujuan untuk mengetahui kesamaan struktur padatan Sn-ZIF-8 yang disintesis dengan ZIF-8. Difraktogram yang dihasilkan disajikan pada Gambar 4.2. Difraktogram padatan hasil sintesis dibandingkan dengan difraktogram ZIF-8 yang disintesis oleh Zhang, dkk. (2011).

Pola difraksi sinar-X padatan hasil sintesis menunjukkan puncak-puncak karakteristik utama pada  $2\theta = 7,29^\circ$ ;  $10,36^\circ$ ;  $12,73^\circ$ ; dan  $14,66^\circ$ . Hasil pencocokan menunjukkan kesesuaian antara difraktogram hasil sintesis (ZIF-8 dan Sn-ZIF-8) dengan ZIF-8 pembanding yaitu puncak pada  $2\theta = 7,29^\circ$  dengan intensitas kuat, puncak pada  $2\theta = 12,73^\circ$  dengan intensitas sedang, serta puncak pada sudut  $2\theta = 10,36^\circ$  dan  $14,66^\circ$  dengan intensitas lemah. Kesesuaian difraktogram padatan hasil sintesis dengan referensi menunjukkan bahwa material ZIF-8 telah berhasil disintesis. Sedangkan ZIF-8 yang di-*doping* dengan  $\text{Sn}^{2+}$  memiliki puncak karakteristik yang sesuai dengan ZIF-8 hasil sintesis maupun referensi. Difraktogram dari Sn-ZIF-8 dengan variasi *doping*  $\text{Sn}^{2+}$  tidak menunjukkan adanya puncak baru. Hal tersebut mengindikasikan bahwa  $\text{Sn}^{2+}$  telah berhasil menggantikan sebagian kecil dari  $\text{Zn}^{2+}$  dalam ZIF-8 dan tidak mempengaruhi struktur dari ZIF-8.

Pada Gambar 4.2 intensitas puncak SnZ-5 pada  $2\theta = 7,29^\circ$  terlihat paling tinggi dibandingkan dengan ZIF-8 maupun Sn-ZIF-8 lainnya. Perhitungan persentase kristalinitas diambil berdasarkan intensitas puncak karakteristik difraktogram ZIF-8 dan Sn-ZIF-8 yaitu pada daerah  $2\theta = 7,29^\circ$ ;  $10,36^\circ$ ;  $12,73^\circ$ ; dan  $14,66^\circ$ . Perhitungan tersebut diadopsi dari laporan Rayulu, dkk. (2005) untuk mengetahui perbandingan kristalinitas katalis. Sampel yang memiliki jumlah intensitas relatif yang paling tinggi dianggap sebagai sampel yang memiliki kristalinitas relatif 100%. Data kristalinitas semua padatan hasil sintesis menunjukkan bahwa ZIF-8 yang di-*doping* dengan sedikit  $\text{Sn}^{2+}$  (2,5%) mengalami



penurunan kristalinitas (Tabel 4.1). Hal tersebut kemungkinan disebabkan karena ion Sn belum menggantikan ion Zn secara sempurna sehingga struktur yang terbentuk menjadi lebih tidak teratur.



Gambar 4.2 Difraktogram ZIF-8 dan Sn-ZIF-8

Sedangkan setelah penambahan ion Sn sebesar 5%, struktur yang terbentuk menjadi lebih teratur dan merupakan kondisi optimum penambahan Sn karena



dengan penambahan ion Sn diatas 5% yaitu 7,5% sudah mulai mengalami penurunan kristalinitas, tetapi masih lebih tinggi dibandingkan dengan ZIF-8. Berdasarkan perhitungan derajat kristalinitas dan tingginya intensitas pada  $2\theta = 7,29^\circ$  sehingga dapat dikatakan bahwa kristalinitas optimum ZIF-8 terdapat pada *doping* 5%  $\text{Sn}^{2+}$  (SnZ-5).

Selanjutnya penambahan ion Sn secara berlebih (10% dan 15%) mengalami penurunan kristalinitas yang signifikan dan menandakan bahwa struktur ZIF-8 tersebut sudah mengalami penurunan keteraturan dan sudah mulai rusak. Hal tersebut terjadi kemungkinan diakibatkan oleh  $\text{Zn}^{2+}$  yang tergantikan oleh  $\text{Sn}^{2+}$  terlalu banyak dan menyebabkan perubahan atau rusaknya struktur ZIF-8. Kerusakan kerangka struktur ZIF-8 juga terjadi pada *doping* dengan ion logam  $\text{Cu}^{2+}$  yang berlebih (schejn, dkk., 2014). Kerusakan struktur ini diakibatkan oleh  $\text{Cu}^{2+}$  yang masuk ke dalam struktur ZIF-8 dan berikatan dengan ligan MeIm terlalu banyak sehingga bidang kisi yang terbentuk dari ikatan logam dan ligan berubah dan tidak teratur sehingga mempengaruhi struktur dari ZIF-8.

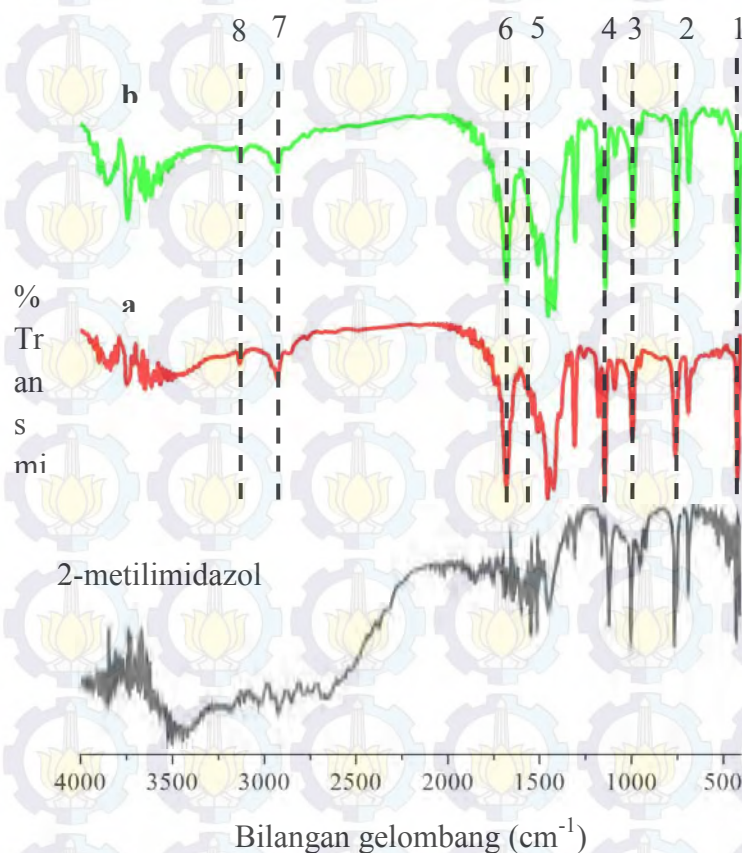
Tabel 4.1 Data Kristalinitas Relatif ZIF-8 dan Sn-ZIF-8

Padatan	2 $\theta$ (°)				Jumlah Intensitas Relatif	Kristalinitas Relatif (%)
	7,29	10,36	12,73	14,66		
ZIF-8	21085	3141	5864	2811	32901	61,18
SnZ-2,5	17156	3218	5357	2148	27879	51,84
SnZ-5	46456	595	2193	4531	53775	100
SnZ-7,5	22844	1244	7642	1950	33680	62,63
SnZ-10	5692	1365	2891	736	10684	19,87
SnZ-15	2614	288	1508	214	4624	8,60

#### 4.2.2 Fourier Transform Infra-Red (FTIR)



Karakterisasi FTIR digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi dari suatu sampel. Sampel yang digunakan pada umumnya berupa material dalam padat, cair, atau gas (Sibilia, 1996). Pada penelitian ini, karakterisasi dengan FTIR digunakan untuk mengetahui puncak atau serapan karakteristik dari ZIF-8 dan Sn-ZIF-8, serta serapan karakteristik yang berhubungan dengan terbentuknya struktur dari ZIF-8 maupun Sn-ZIF-8. Gambar 4.3 menunjukkan spektra IR dari ZIF-8 dan SnZ-5. Karakterisasi dengan FTIR dilakukan pada bilangan gelombang 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Pan, dkk. (2010), Jiang, dkk. (2011), dan Nguyen, dkk. (2012), spektra ZIF-8 memiliki puncak atau serapan karakteristik pada bilangan gelombang 422; 760; 997; 1146; 1586; 1682; 2930; dan 3130  $\text{cm}^{-1}$ .

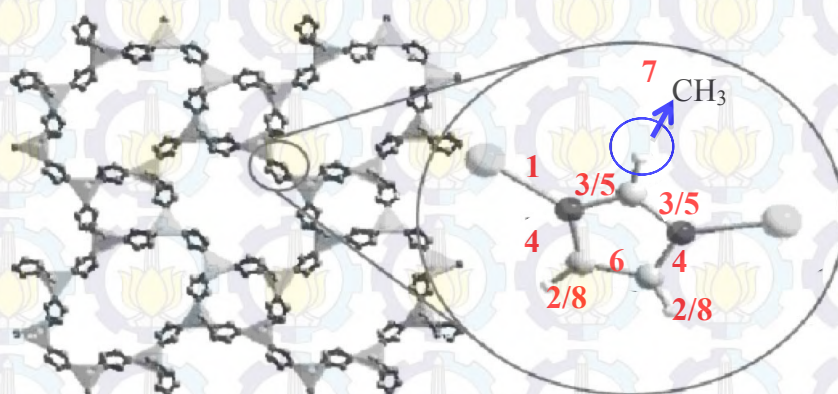


Gambar 4.3 Spektra FTIR dari MeIm referensi; (a) ZIF-8; dan (b) SnZ-5

Pita serapan yang tajam pada daerah bilangan gelombang sekitar 422  $\text{cm}^{-1}$  (puncak 1) menunjukkan adanya vibrasi ulur Zn-N yang menandakan bahwa di



dalam sampel terbentuk ikatan antara Zn dan N pada MeIm. Sedangkan pita serapan yang memiliki intensitas lemah pada daerah bilangan gelombang sekitar  $1586\text{ cm}^{-1}$  (puncak 5) merupakan vibrasi tekuk C=N. Lemahnya pita serapan pada bilangan gelombang tersebut menunjukkan bahwa atom Zn telah berikatan dengan atom N dari ligan MeIm, sehingga jumlah ikatan C=N menjadi semakin sedikit. Hal tersebut juga didukung dengan adanya pita serapan ulur C-N aromatik pada daerah bilangan gelombang sekitar  $1146\text{ cm}^{-1}$  (puncak 4) dan vibrasi tekuk C-N pada daerah bilangan gelombang sekitar  $995\text{ cm}^{-1}$  (puncak 3). Selain itu pita serapan pada bilangan gelombang sekitar  $1682\text{ cm}^{-1}$  (puncak 6) menunjukkan vibrasi ulur C=C pada aromatik MeIm (Ordenez, dkk., 2010). Sedangkan vibrasi tekuk C-H keluar bidang ditunjukkan dengan adanya pita serapan pada bilangan gelombang sekitar  $760\text{ cm}^{-1}$  (puncak 2) (Silverstein, dkk., 2005). Pita serapan pada bilangan gelombang sekitar  $2928\text{ cm}^{-1}$  (puncak 7) dan  $3134\text{ cm}^{-1}$  (puncak 8) merupakan pita serapan dari ikatan C-H  $\text{sp}^3$  dan C-H  $\text{sp}^2$ . Ilustrasi ikatan yang terjadi pada struktur kerangka ZIF-8 maupun Sn-ZIF-8 ditunjukkan pada Gambar 4.4 yang sesuai dengan puncak serapan pada masing-masing bilangan gelombang (Tabel 4.2).



Gambar 4.4 Ilustrasi Unit ZIF-8

Sesuai dengan referensi sebelumnya, serapan karakteristik yang dimiliki oleh sampel hasil sintesis mendukung hasil karakterisasi XRD yang menunjukkan bahwa ZIF-8 telah berhasil disintesis. Sementara terdapat perbedaan yang signifikan antara MeIm referensi dan ZIF-8 maupun SnZ-5 pada pita serapan



bilangan gelombang sekitar 3200-2200  $\text{cm}^{-1}$ . Pita serapan yang melebar dan kuat pada MeIm tersebut menunjukkan ikatan hidrogen pada  $\text{N} - \text{H} \cdots \text{N}$  yang beresonansi keluar bidang. Selain itu pita serapan pada bilangan gelombang 1846  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan resonansi antara N-H-N dan vibrasi ulur N-H. Seiring dengan pembentukan ZIF-8 maupun SnZ-5, kedua pita serapan tersebut melemah. Hal tersebut menunjukkan bahwa MeIm telah mengalami deprotonasi dan telah beraksi dengan ion logam yang ditambahkan (Nguyen, dkk., 2012).

Tabel 4.2 Puncak Spektra Serapan FTIR ZIF-8 dan SnZ-5

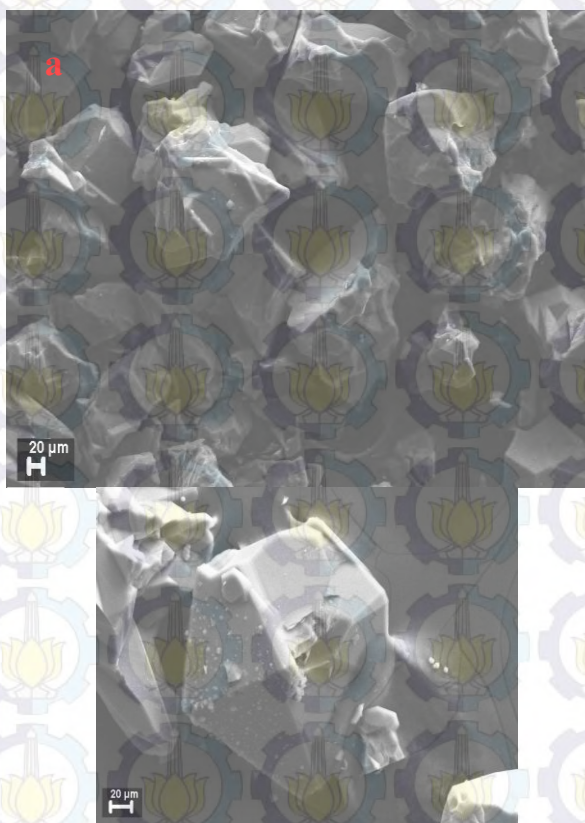
Puncak	Bilangan Gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ )		Keterangan
	ZIF-8	SnZ-5	
1	422	422	Vibrasi ulur Zn-N / Sn-N
2	760	760	Vibrasi tekuk C-H keluar bidang
3	995	995	Vibrasi tekuk C-N
4	1146	1146	Vibrasi ulur C-N aromatic
5	1586	1586	Vibrasi tekuk C=N
6	1682	1682	Vibrasi ulur C=C
7	2928	2930	C-H $\text{sp}^3$
8	3134	3134	C-H $\text{sp}^2$

Pada Gambar 4.3 (b) terlihat bahwa pita serapan yang dimiliki oleh SnZ-5 sangat mirip dan sesuai dengan pita serapan dari ZIF-8. Hal tersebut memperlihatkan bahwa vibrasi maupun ikatan yang terjadi pada SnZ-5 sama dengan ikatan yang terjadi pada ZIF-8. Pada SnZ-5 ion Sn hanya menggantikan sebagian kecil dari ion Zn pada ZIF-8, sehingga interaksi yang terjadi antara Zn maupun Sn dengan N- pada gugus imidazole memiliki vibrasi yang sama ditunjukkan oleh pita serapan yang muncul pada bilangan gelombang sekitar 422  $\text{cm}^{-1}$ . Hal ini juga menguatkan hasil karakterisasi XRD yaitu *doping* ion Sn pada ZIF-8 telah berhasil dan tidak merusak struktur dari ZIF-8.

#### 4.2.3 Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX)



Karakterisasi dengan SEM digunakan untuk mengetahui morfologi permukaan dari sampel padatan. Sedangkan EDX digunakan untuk mengamati atau mengetahui kandungan unsur-unsur yang terdapat pada padatan (West, 1989). Sampel padatan yang dikarakterisasi dengan SEM adalah sampel ZIF-8; SnZ-2,5; SnZ-5; dan SnZ-7,5 yang mana masing-masing sampel memiliki perbedaan kristalinitas berdasarkan hasil karakterisasi XRD. Morfologi dari masing-masing sampel padatan ditunjukkan pada Gambar 4.5(a-d). Secara umum morfologi sampel yang dikarakterisasi hampir sama dan sesuai dengan morfologi ZIF-8 yang di-*doping* dengan  $\text{Cu}^{2+}$  (Schejn, dkk., 2014), tetapi sampel ZIF-8 yang di-*doping* ion Sn memiliki morfologi yang lebih teratur dibandingkan ZIF-8 tanpa *doping*.

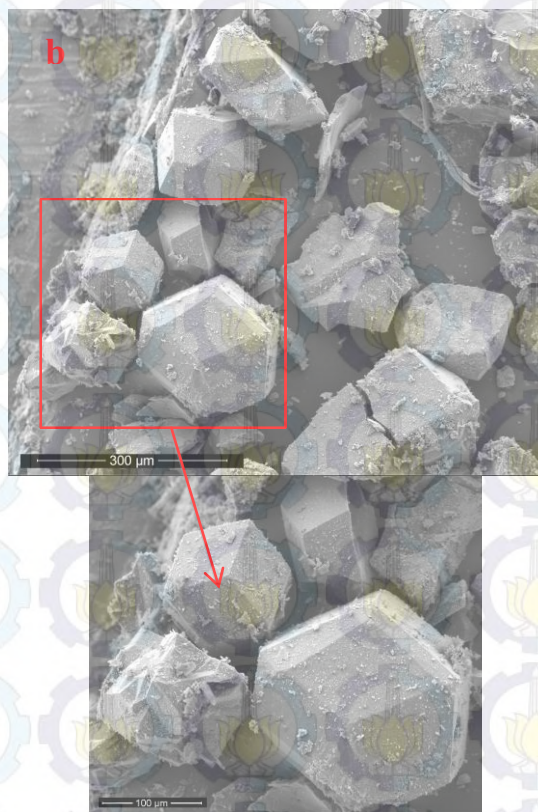


Gambar 4.5 (a) Morfologi Sampel ZIF-8

Morfologi Sn-ZIF-8 menunjukkan partikel dan monodispersi partikel dengan struktur rombik dodekahedron yang terpotong yang merupakan ciri khas morfologi ZIF-8 (Schejn, dkk., 2014). Selain itu penambahan *doping* ion logam



pada material ZIF-8 dapat mempengaruhi ukuran partikelnya sesuai dengan ion logam yang digunakan. *Doping* ion logam Sn pada ZIF-8 dapat memperkecil ukuran partikel karena ion logam  $\text{Sn}^{2+}$  memiliki jari-jari ionik yang lebih kecil dari  $\text{Zn}^{2+}$ . Sebaliknya ZIF-8 yang di-*doping* ion logam  $\text{Cu}^{2+}$  yang mana ukuran partikel dari Cu-ZIF-8 semakin besar seiring dengan peningkatan persentase *doping* yang diakibatkan karena jari-jari ionik dari  $\text{Cu}^{2+}$  lebih besar dibandingkan  $\text{Zn}^{2+}$  yaitu sebesar 0,73 Å (Ahrens, 1952 dan Schejn, dkk., 2014).

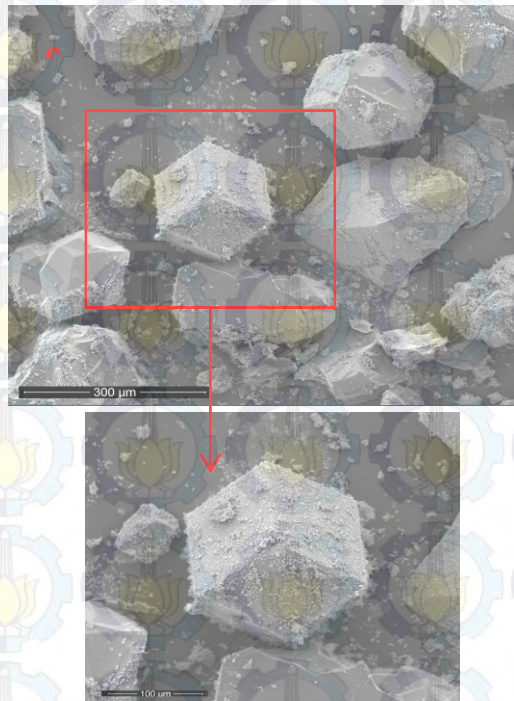


Gambar 4.5 (b) Morfologi Sampel SnZ-2,5

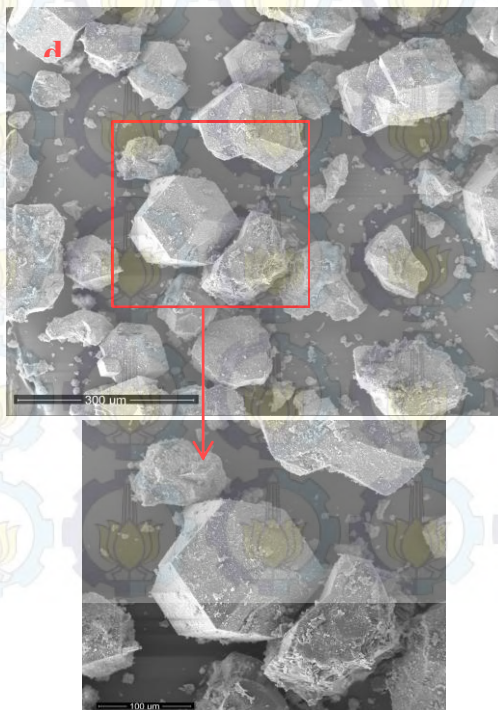
Instrumen SEM yang dilengkapi dengan *energy dispersive X-ray* (EDX) dapat digunakan untuk mengetahui unsur-unsur yang terkandung dalam sampel yang diamati dengan SEM. EDX dapat mengukur sinar-X yang dipancarkan selama elektron ditembakkan pada SEM untuk menentukan komposisi kimia dalam skala mikro maupun nano yang mana masing-masing unsur memiliki puncak spesifik (West, 2014). Sedangkan pada Gambar 4.6 sampai 4.9



ditunjukkan spektrum dan distribusi unsur dari sampel padatan ZIF-8; SnZ-2,5; SnZ-5; dan SnZ-7,5.



Gambar 4.5 (c) Morfologi Sampel SnZ-5





Gambar 4.5 (d) Morfologi Sampel SnZ-7,5

Berdasarkan peta sebaran EDX Sn-ZIF-8, terlihat bahwa ion  $\text{Sn}^{2+}$  terdapat dan tersebar dalam framework Sn-ZIF-8. Komposisi sebaran atom pada EDX didominasi oleh atom karbon (C) dan oksigen (O) dari organik *linker*-nya, kemudian seng (Zn) dan timah (Sn). Semua sampel menunjukkan adanya unsur C, N, O, dan Zn. Pada sampel ZIF-8 yang ter-*doping* ion Sn juga telah terlihat adanya sebaran unsur Sn yang berwarna merah muda. Dari sampel yang dikarakterisasi dengan EDX. Hasil karakterisasi SEM-EDX dari sampel menunjukkan bahwa sampel tersusun atas unsur-unsur yang digunakan sebagai prekursornya, yaitu ZIF-8 tersusun dari atom C, N, O, dan Zn, serta sampel Sn-ZIF-8 mengandung unsur Sn. Hal ini menunjukkan bahwa tidak ada unsur lain yang terbentuk selama proses sintesis, selain itu tidak terdapat unsur lain yang kadarnya relatif tinggi yang mengindikasikan bahwa tidak ada pengotor dalam sampel hasil sintesis.

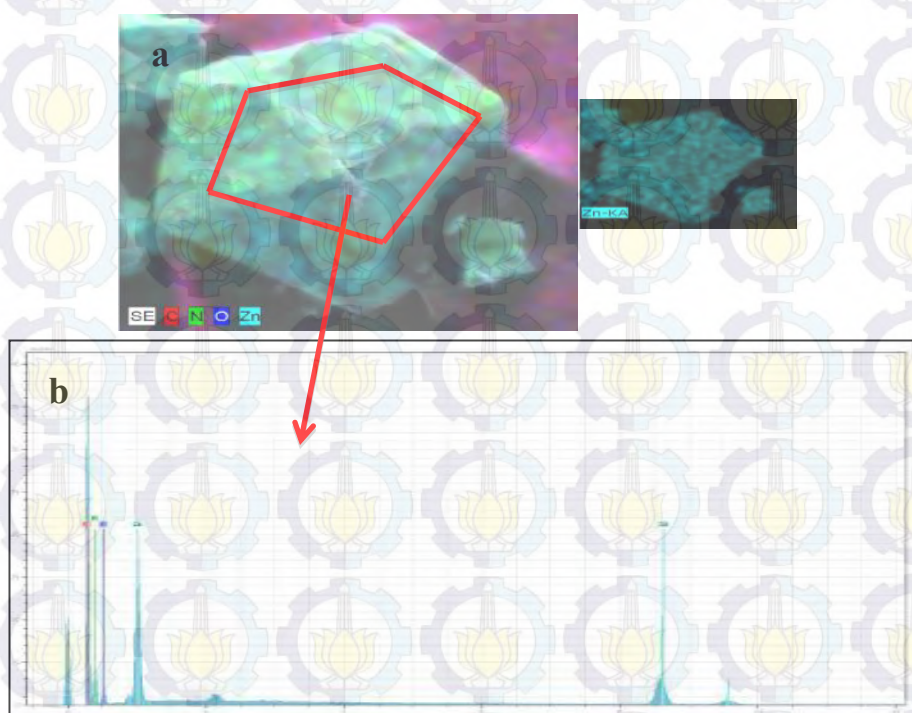
Tabel 4.3 Komposisi Unsur-unsur dalam Sampel

Sampel	Kadar Unsur (% berat)				
	Zn	Sn	C	N	O
ZIF-8	32,83	-	30,85	38,39	13,70
SnZ-2,5	22,41	0,73	32,37	44,59	16,69
SnZ-5	17,63	3,68	32,87	28,77	29,34
SnZ-7,5	17,32	1,08	29,34	35,47	16,79

Komposisi unsur-unsur yang terdapat dalam sampel hasil sintesis ditunjukkan pada Tabel 4.4. Berdasarkan tabel tersebut dapat diketahui bahwa presentase komposisi unsur Zn pada ZIF-8 menurun seiring dengan penambahan *doping* ion Sn. Hal tersebut menunjukkan bahwa dengan adanya penambahan ion logam asing pada prekursor pembentukan kerangka ZIF-8, maka Zn yang



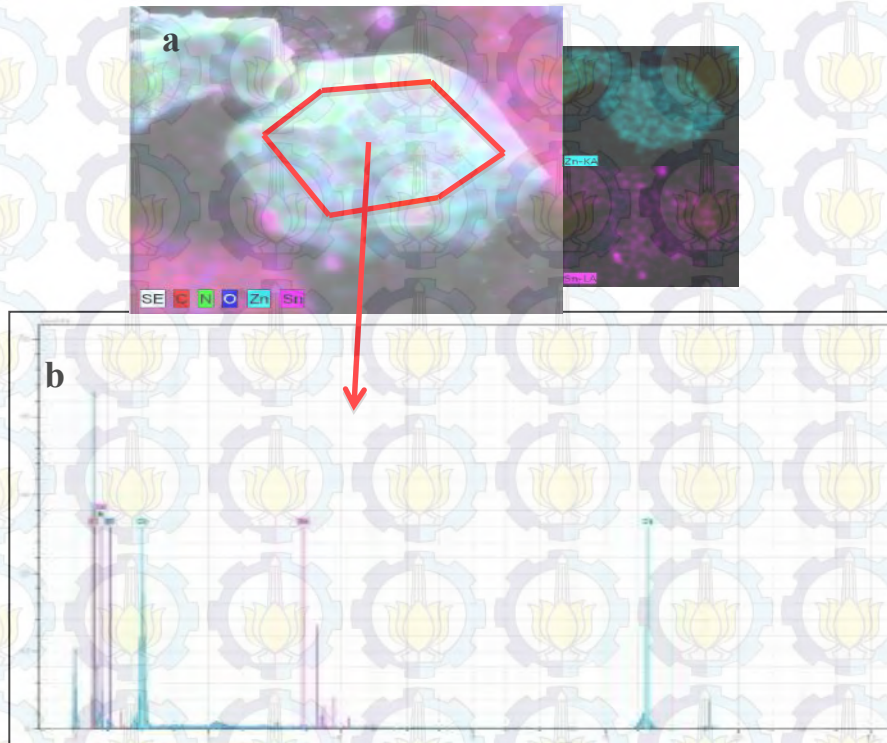
berinteraksi atau berikatan dengan ligan MeIm semakin kecil karena sebagian kecil ion Zn telah tergantikan oleh ion logam asing Sn. Selain itu perbandingan antara persentase unsur Zn dan Sn yang relatif jauh membuktikan bahwa ion Sn hanya mensubstitusikan sebagian kecil dari ion Zn pada kerangka ZIF-8. Kadar unsur yang terkandung dalam sampel seperti yang ditabulasikan pada Tabel 4.4 hanya mewakili satu area yang pada sampel. Kadar unsur tersebut tidak menunjukkan keseluruhan komposisi dari sampel. Apabila area lain yang diambil untuk EDX akan menghasilkan komposisi yang sangat bervariasi.



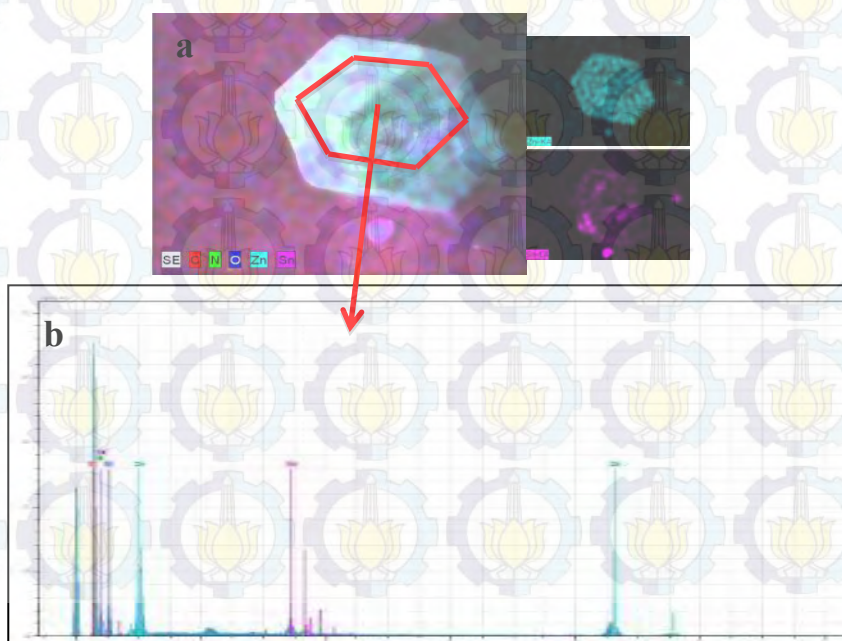
Gambar 4.6 (a) *Mapping* dan (b) Spektrum EDX ZIF-8

Dengan penambahan persentase *doping* ion Sn, persentase unsur Sn juga mengalami kenaikan, akan tetapi pada sampel padatan SnZ-7,5 terjadi penurunan persentase unsur Sn yang kemungkinan diakibatkan karena komposisi reaktan yang berlebih, sehingga menurunkan kemampuan ligan untuk mengikat kedua ion logam pusat yaitu Zn dan Sn. Selain itu, komposisi unsur-unsur penyusun ZIF-8 maupun Sn-ZIF-8 dapat dilihat dari hasil *mapping* instrument SEM-EDX.



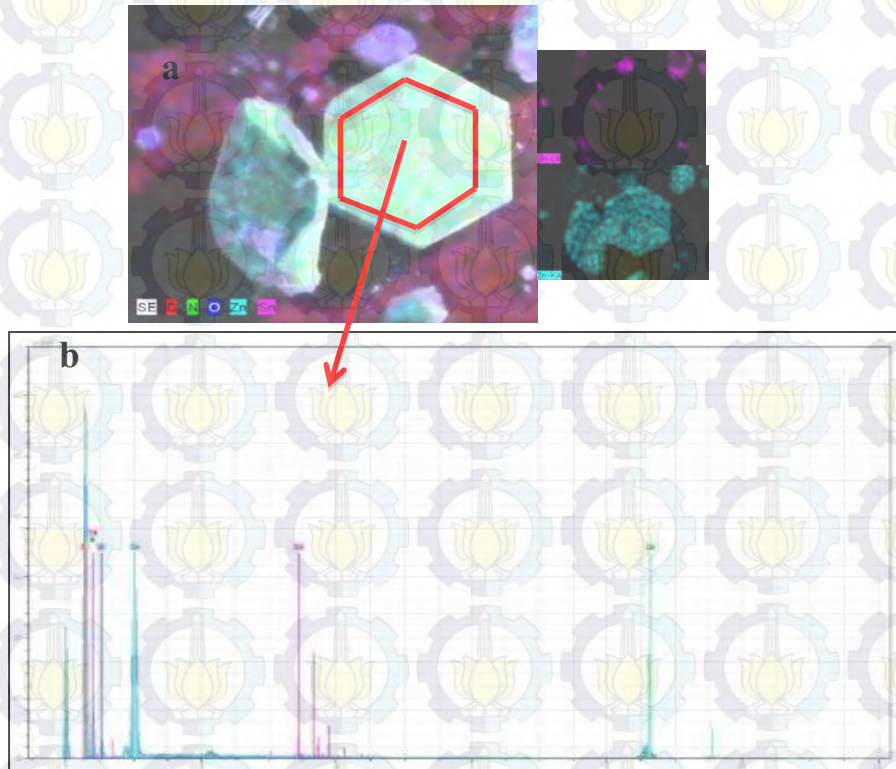


Gambar 4.7 (a) Mapping dan (b) Spektrum EDX SnZ-2,5





Gambar 4.8 (a) *Mapping* dan (b) Spektrum EDX SnZ-5



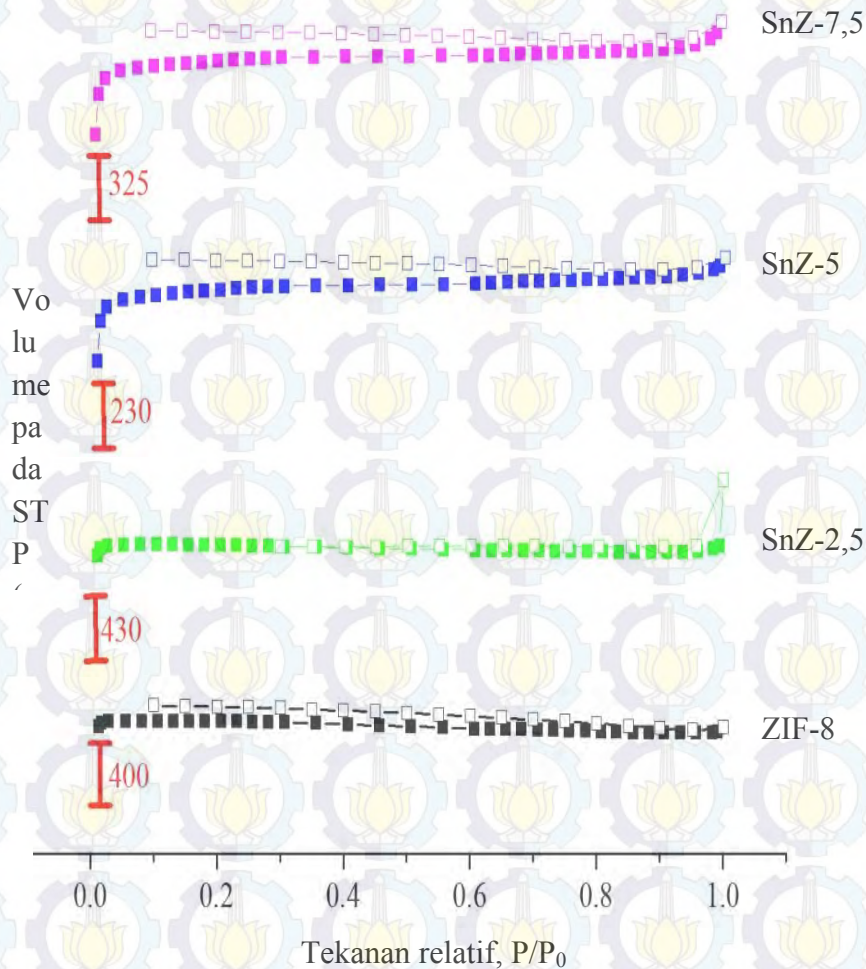
Gambar 4.9 (a) *Mapping* dan (b) Spektrum EDX SnZ-7,5

#### 4.2.4 Adsorpsi-Desorpsi Gas $N_2$

Dua hal penting dalam desain katalis dan katalis heterogen adalah luas permukaan dan porositas (Storck dkk., 1998). Metode yang digunakan untuk mengukur luas permukaan dan porositas suatu katalis adalah adsorpsi-desorpsi gas  $N_2$ . Metode adsorpsi-desorpsi ini merupakan metode fisisorpsi dimana gas yang digunakan adalah  $N_2$  sebagai absorbat karena  $N_2$  memiliki ukuran molekul yang kecil sehingga dapat mengisi semua ukuran pori tanpa ada ikatan kimia dengan permukaan material uji. Dalam karakterisasi dengan adsorpsi-desorpsi  $N_2$  hasil yang diperoleh adalah kurva isoterm yang merupakan plot dari  $N_2$  yang



teradsorpsi dan terdesorpsi pada permukaan material dalam keadaan STP terhadap tekanan relatif gas pada suhu konstan ( $P/P_0$ ).



Gambar 4.10 Kurva Isoterm (■, ■, ■, ■) Adsorpsi dan (□, □, □, □) Desorpsi

Pola atau tipe isoterm adsorpsi-desorpsi  $N_2$  memberikan informasi tentang permukaan dan porositas material. Pada Gambar 4.10 dapat dilihat kurva isoterm adsorpsi-desorpsi dari masing-masing material yang dikarakterisasi. Kurva isoterm adsorpsi-desorpsi dari masing-masing material yang dikarakterisasi. Kurva isoterm ZIF-8 hasil sintesis menunjukkan adsorpsi yang sangat besar pada tekanan relatif rendah sesuai dengan material ZIF-8 yang disintesis oleh Zhang, dkk., 2011. Hal tersebut menandakan bahwa ZIF-8 memiliki isoterm tipe I yang merupakan isoterm material yang memiliki pori berukuran mikro sesuai dengan Gambar 2.16 (Gregg dan Sing, 1991).



Pada Gambar 4.10 juga terlihat bahwa volume gas N<sub>2</sub> yang teradsorpsi paling tinggi adalah pada sampel SnZ-2,5 yaitu sekitar 450 cm<sup>3</sup>/g. Hal ini menjadi perkiraan awal bahwa sampel SnZ-2,5 memiliki porositas yang lebih besar daripada sampel lainnya. Pada semua sampel saat  $P/P_0 < 0,08$ , gas N<sub>2</sub> sudah langsung teradsorpsi yang menunjukkan bahwa telah terjadi adsorpsi monolayer dan memiliki isoterm tipe I (Schejn, dkk., 2014). Selanjutnya dengan kenaikan tekanan, adsorpsi gas N<sub>2</sub> tidak mengalami kenaikan yang menandakan bahwa terjadi pengisian mikropori sekunder dengan jumlah gas yang teradsorpsi tidak terlalu banyak. Menurut definisi klasifikasi IUPAC (*International Union in Pure and Applied Chemistry*), semua material hasil sintesis menunjukkan pola isoterm tipe I yang ditandai dengan terjadinya adsorpsi N<sub>2</sub> secara tajam pada tekanan rendah.

Kurva isoterm pada Gambar 4.10 menunjukkan adanya histeresis yang menandakan adanya mesopori. Histeresis dapat terjadi karena perbedaan antara jumlah N<sub>2</sub> yang teradsorpsi dengan jumlah N<sub>2</sub> yang terdesorpsi akibat kondensasi kapiler (Adamson, 1990). Kondensasi kapiler dapat memberikan informasi mengenai tipe pori suatu padatan. Kondensasi kapiler terjadi karena kemampuan molekul yang dapat berkondensasi pada pori yang sempit sehingga menyebabkan perbedaan kecepatan pada saat desorpsi (Mikhail dan Robens, 1983).

Dari material hasil sintesis, histeresis pada material ZIF-8; SnZ-5; dan SnZ-7,5 tidak membentuk *loop* yang menandakan pada akhir desorpsi masih ada gas N<sub>2</sub> yang tertinggal dan tidak dapat diambil dari sampel. Fenomena tersebut diakibatkan oleh pengaruh penutupan pori-pori kecil atau leher di dekat permukaan sampel pada pori-pori atau rongga yang menghubungkannya. Sehingga selama desorpsi, gas N<sub>2</sub> melewati beberapa leher pori, dan kemudian gas N<sub>2</sub> masuk ke dalam rongga pori dan tertinggal di dalamnya (Li dan Chen, 2008). Sedangkan pada sampel SnZ-2,5 terbentuk *loop* histeresis tipe C yang mengindikasikan jenis pori berbentuk bola dengan jari-jari saluran berbentuk lingkaran tetapi dengan ukuran pintu masuk yang bervariasi (Adamson, 1990). *Loop* histeresis atau desorpsi gas N<sub>2</sub> yang terjadi pada  $P/P_0$  mendekati 1 merupakan indikasi adanya pori interpartikel yang berukuran meso. Hal tersebut menandakan bahwa Sn-ZIF-8 hasil sintesis memiliki dua ukuran pori yaitu mikro



dan meso. Material ZIF-8 yang di-*doping* dengan ion logam  $\text{Cu}^{2+}$  juga menunjukkan adanya desorpsi gas  $\text{N}_2$  yang membentuk *loop* histerisis (Schejn, dkk., 2014).

Selain ukuran pori, luas permukaan juga merupakan salah satu kriteria penting suatu katalis padat untuk menentukan aksesibilitas sisi aktif dan transportasi reaktan. Peran tersebut sering berhubungan dengan aktivitas katalitik. Metode pengukuran luas permukaan spesifik biasa dikenal dengan metode BET (Brunauer-Emmet-Teller). Pengukuran luas permukaan spesifik dengan metode adsorpsi-desorpsi gas  $\text{N}_2$  didasarkan pada perbandingan kuantitas atau jumlah gas  $\text{N}_2$  sebelum dan sesudah proses adsorpsi-desorpsi. Selain itu pengukuran luas permukaan juga dilakukan dengan metode BJH (Barret-Joyner-Halenda) yang diturunkan dari data isoterm desorpsi (Adamson, 1990). Hasil pengukuran luas permukaan spesifik dari masing-masing sampel ditunjukkan pada Tabel 4.5.

Luas permukaan spesifik dipengaruhi oleh kondisi reaksi. Semakin tinggi suhu dan semakin singkat waktu reaksi solvothermal menyebabkan luas permukaan spesifik berkurang (Rahmawati, 2013). Selain itu pada penelitian ini penambahan *doping* ion logam  $\text{Sn}^{2+}$  juga menurunkan luas permukaan spesifik ZIF-8. Penelitian serupa tentang *doping* ion logam pada ZIF-8 yaitu dengan ion logam  $\text{Cu}^{2+}$  menunjukkan bahwa kemungkinan fraksi mol ion  $\text{Cu}^{2+}$  yang dibutuhkan untuk menggantikan fraksi mol ion logam pada framework lebih kecil sehingga luas permukaan spesifiknya menjadi berkurang (Song, dkk., 2013 dan Schejn, dkk., 2014).

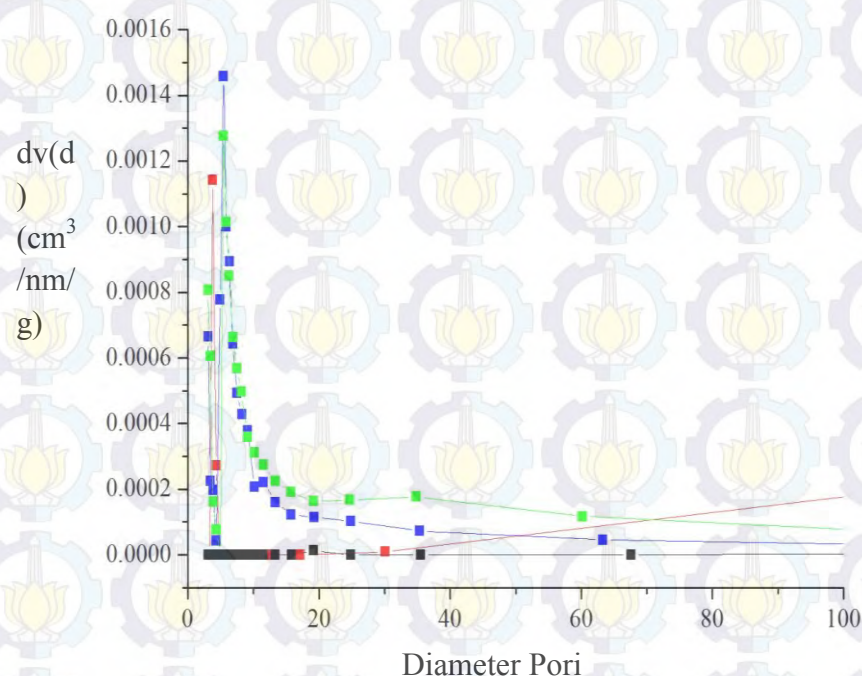
Tabel 4.4 Hasil pengukuran Luas Permukaan Spesifik ( $S_{\text{BET}}$ ) dan ( $S_{\text{BJH}}$ )

Sampel	Luas permukaan ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	
	BET	BJH <sub>(des)</sub>
ZIF-8	1172	0.008
SnZ-2,5	1141	2.346
SnZ-5	634	0.230
SnZ-7,5	847	0.704



Pada Tabel 4.4 dapat dilihat bahwa luas permukaan SnZ-2,5 mengalami sedikit penurunan dibandingkan dengan ZIF-8. Sedangkan sampel SnZ-5 memiliki luas permukaan yang paling kecil dibandingkan dengan sampel lainnya. Berdasarkan hasil XRD, sampel SnZ-5 memiliki kristalinitas yang paling tinggi yang menandakan sampel memiliki keteraturan yang sangat tinggi yang mengakibatkan luas permukaannya lebih kecil dibandingkan dengan sampel yang ketaraturannya lebih rendah.

Selain luas permukaan, porositas suatu material juga berperan penting dalam mengontrol mekanisme dan mengatur selektivitas dalam suatu reaksi katalitik, seperti volume pori dan distribusi ukuran pori. Ukuran pori dibagi menjadi 3 bagian berdasarkan klasifikasi IUPAC, yaitu makropori (diameter  $\geq 50$  nm), mesopori (diameter  $\pm 2 - 50$  nm), dan mikropori (diameter  $\leq 2$  nm) (Lastoskie, 1993). Pada penelitian ini identifikasi porositas material dilakukan dengan metode BJH melalui pengukuran volume pori dan distribusi ukuran pori.



Gambar 4.11 Kurva Distribusi Ukuran Pori ZIF-8 (■), SnZ-2,5 (■), SnZ-5 (■), dan SnZ-7,5 (■)



Metode analisis BJH berbasis pada persamaan Kelvin yang dapat digunakan untuk ukuran pori > 2 nm, dimana metode tersebut sesuai untuk mengidentifikasi mesopori dan makropori. Profil distribusi ukuran pori dari material hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 4.11. Pada gambar tersebut dapat dilihat distribusi ukuran pori maksimum sampel SnZ-2,5 berada pada diameter 30,07 nm, sampel SnZ-5 berada pada diameter 35,32 nm, dan sampel SnZ-7,5 berada pada diameter 6,33 nm. Dilihat dari diameter pori pada distribusi ukuran pori dengan metode BJH, sampel hasil sintesis memiliki ukuran pori meso. Secara keseluruhan data luas permukaan, diameter pori dan volume pori hasil karakterisasi adsorpsi-desorpsi gas N<sub>2</sub> ditabulasikan pada Tabel 4.5.

Tabel 4.5 Data Hasil Adsorpsi-Desorpsi N<sub>2</sub> Material Hasil Sintesis

<b>Sampel</b>	<b>Luas Permukaan Total (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Diameter Pori Rata-rata (nm)</b>	<b>Volume Pori (cm<sup>3</sup>/g)</b>
ZIF-8	1172	2,085	0,611
SnZ-2,5	1141	2,291	0,654
SnZ-5	634	2,165	0,343
SnZ-7,5	847	2,189	0,464

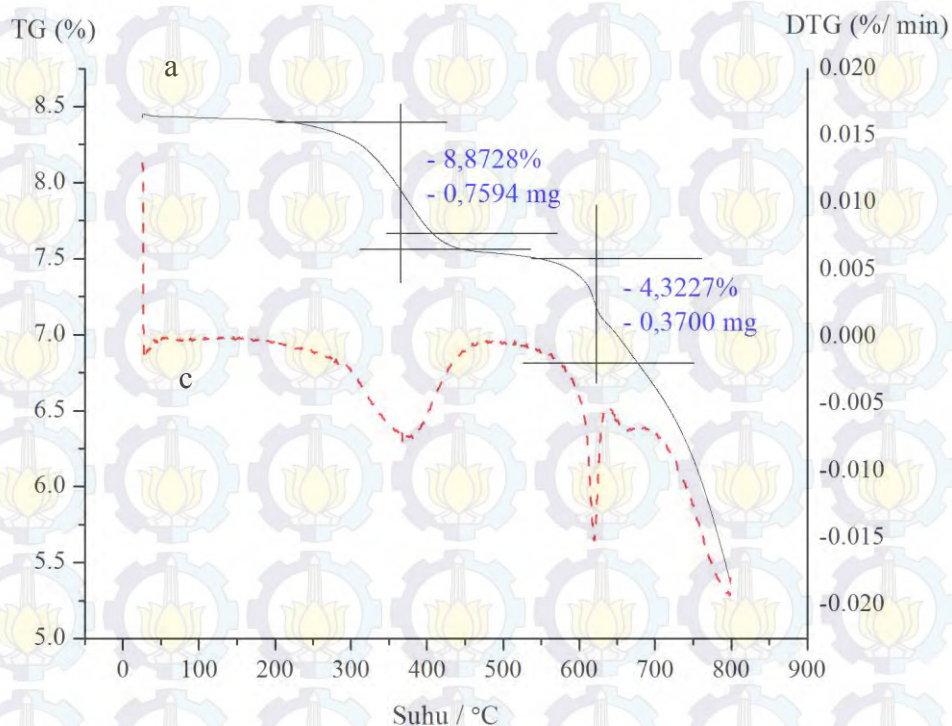
#### 4.2.5 Thermal Gravimetry Analysis (TGA)

Penentuan stabilitas termal dan pengurangan berat material hasil sintesis dilakukan dengan karakterisasi TGA. Karakterisasi TGA dilakukan sampai suhu 800 °C dengan laju pemanasan 10 °C/menit. Hasil karakterisasi TGA dari ZIF-8 menunjukkan ada dua tahap penurunan berat seperti pada Gambar 4.12.

Penurunan berat pertama sebesar 8,87% pada rentang suhu 280-450 °C, sedangkan penurunan berat kedua sebesar 4,32% pada rentang suhu 590-640 °C. Penurunan berat pertama terjadi akibat dekomposisi sisa ligan MeIm yang terjebak dalam kerangka ZIF-8, sedangkan penurunan berat kedua terjadi akibat dekomposisi linker MeIm yang merupakan linker dari framework ZIF-8. Dekomposisi linker MeIm merupakan indikasi kerusakan framework ZIF-8 yang terjadi pada rentang suhu 590-640 °C. Hal tersebut menyatakan bahwa framework



ZIF-8 tidak stabil pada suhu diatas 590 °C, sesuai dengan data yang dilaporkan oleh Cravillon, dkk (2009) yang menyatakan bahwa kestabilan termal dari ZIF-8 mencapai 550 °C.

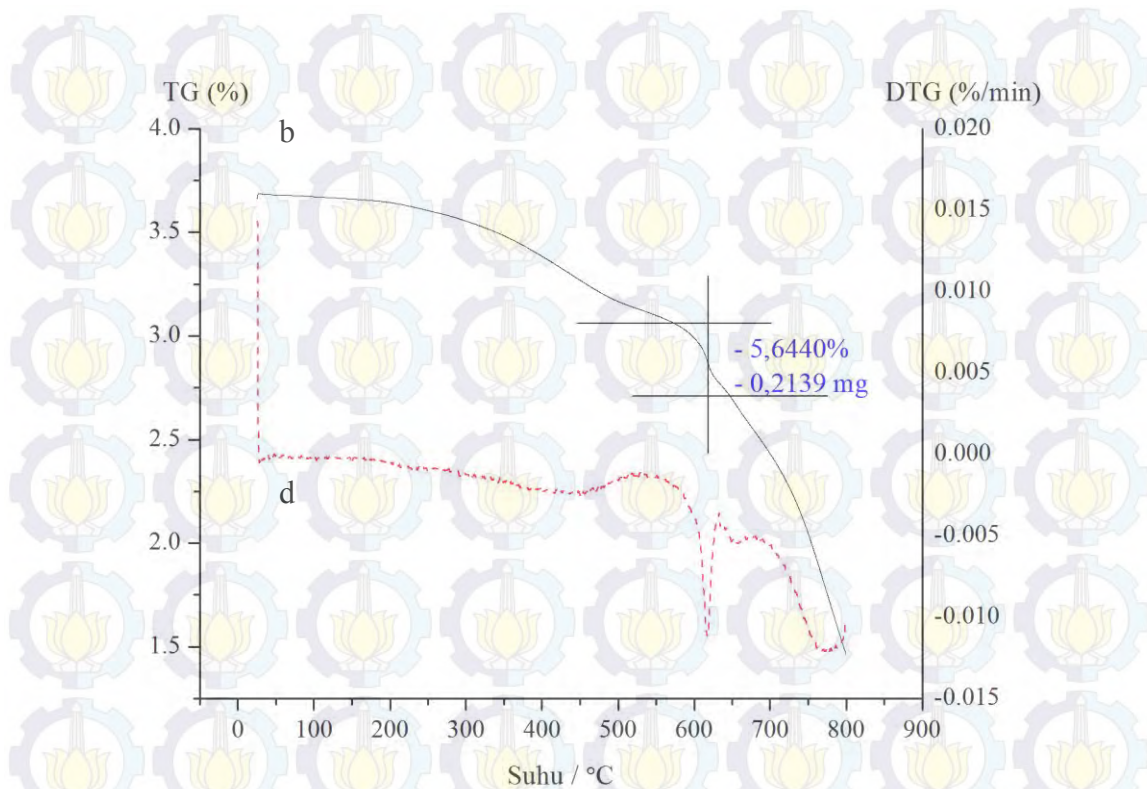


Gambar 4.12 Kurva TGA ZIF-8

Jumlah molekul ligan organik yang dilepaskan dapat dihitung secara teori (Cavka, dkk., 2008). ZIF-8 memiliki rumus molekul  $C_8H_{10}N_4Zn$  dan massa atom relatif sebesar 227,496 g/mol. Jika 2-metilimidazol memiliki massa relatif sebesar 82,104 g/mol, sedangkan berat yang dilepaskan sebesar 4,32%, maka jumlah molekul 2-metilimidazol yang dilepaskan sebanyak  $\approx 11,97$  molekul (Persamaan 4.3).

$$\text{Jumlah molekul MeIm} = \frac{\% \text{ MeIm yang hilang} \times \text{Mr ZIF-8}}{\text{Mr MeIm}} \quad (4.3)$$





Gambar 4.13 Kurva TGA SnZ-5

Kurva TGA dari SnZ-5 pada Gambar 4.13 tidak menunjukkan adanya pengurangan berat pada rentang suhu 280-450 °C seperti pada ZIF-8. Hal tersebut menandakan bahwa tidak adanya dekomposisi dari sisa ligan MeIm. Hal tersebut kemungkinan disebabkan karena ligan MeIm telah habis bereaksi dengan ion logam Zn dan Sn. Penurunan atau pengurangan berat mulai terjadi pada rentang suhu 600-640 °C yaitu sebesar 5,6440%. Penurunan berat ini terjadi karena dekomposisi linker MeIm yang merupakan linker dari framework Sn-ZIF-8 yang mengindikasikan rusaknya framework pada material Sn-ZIF-8 dan stabilitas termal dari SnZ-5 mencapai 600 °C. Kerusakan framework Sn-ZIF-8 dan ZIF-8 terjadi pada suhu yang hampir sama. Hal tersebut menandakan bahwa *doping* ion logam Sn pada ZIF-8 tidak menurunkan stabilitas termal dari material.

#### 4.3 Uji Aktivitas Katalis

Padatan hasil sintesis diuji kinerjanya pada reaksi pemberntukan gliserol monooleat dan esterifikasi minyak PFAD. Gliserol monooleat terbentuk dari reaksi



esterifikasi asam oleat dengan gliserol. Massa katalis yang digunakan pada reaksi ini adalah 5% dari massa asam oleat. Rasio gliserol dan asam oleat yang digunakan adalah 1:0,1 dengan pelarut tert-butanol. Hasil reaksi diuji dengan kromatografi gas. Sedangkan untuk reaksi esterifikasi PFAD, katalis yang digunakan sebesar 5% dari massa PFAD dan rasio PFAD : metanol sebesar 1:30. Reaktan direaksikan selama 2 jam pada suhu 65°C. Kadar FFA dari hasil reaksi diuji dengan titrasi asam-basa dan kadar biodisel diuji dengan kromatografi gas.

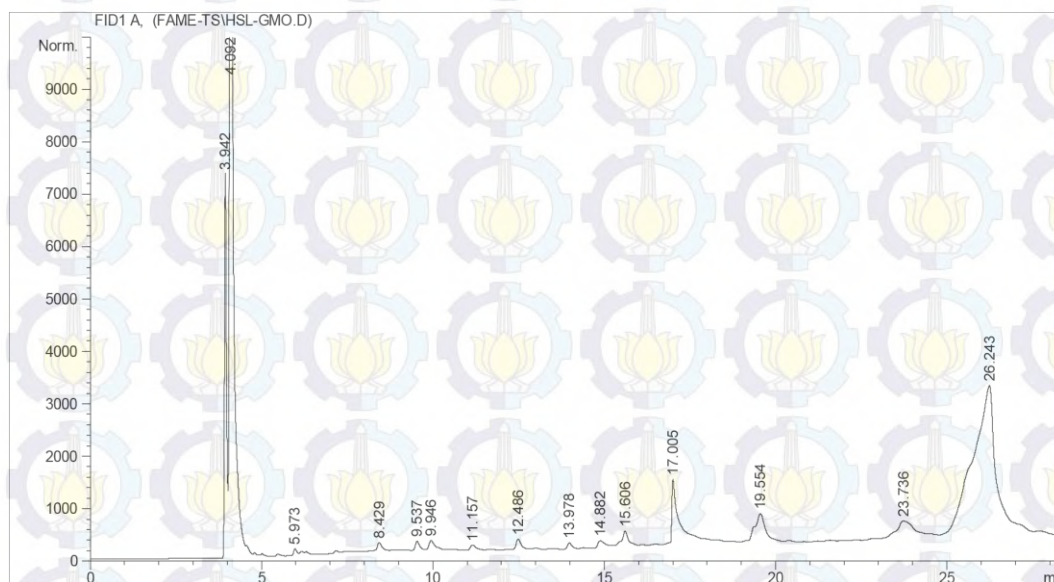
#### 4.3.1 Hasil reaksi pembentukan gliserol monooleat

Aplikasi Sn-ZIF-8 sebagai katalis heterogen untuk reaksi esterifikasi asam oleat dengan gliserol bertujuan untuk mengetahui penambahan  $\text{Sn}^{2+}$  terhadap aktivitas katalis. Metode pengujian dengan GC-FID dengan standar internal (ISTD) yaitu quinaldin. Berdasarkan hasil GC dari standar gliserol monooleat, didapatkan waktu retensinya yaitu 6,796 menit. Hasil GC untuk setiap sampel tidak menunjukkan adanya peak pada waktu retensi untuk gliserol monooleat (Gambar 4.14). Reaksi esterifikasi asam oleat dengan gliserol telah dilakukan dengan menggunakan pelarut tert-butanol untuk meningkatkan kelarutan antara gliserol dengan asam oleat serta diharapkan dapat meningkatkan sisi asam, tetapi hasil reaksi tidak menghasilkan gliserol monooleat. Pada penelitian ini material Sn-ZIF-8 tidak memiliki aktivitas katalitik pada reaksi esterifikasi pembentukan gliserol monooleat.

Aktivitas katalis untuk reaksi esterifikasi asam oleat dengan gliserol dipengaruhi oleh sisi asam Lewis dari katalis (Wee, dkk., 2013). ZIF-8 merupakan padatan yang memiliki sisi asam Lewis (Carreon, dkk., 2012). Jumlah sisi asam dari ZIF-8 yang dikarakterisasi dengan  $\text{NH}_3$ -TPD sebesar 0,512 mmol/g (Zhang, dkk., 2011). Kelemahan dari penelitian ini adalah tidak dilakukannya karakterisasi keasaman dari material padatan Sn-ZIF-8 karena keterbatasan alat. Secara teori penambahan ion logam  $\text{Sn}^{2+}$  pada kerangka ZIF-8 dapat menambah sisi asam Lewis dari ZIF-8 karena  $\text{Sn}^{2+}$  pada kerangka ZIF-8 memiliki peran yang sama dengan  $\text{Zn}^{2+}$  yaitu sebagai aseptor pasangan elektron (Chang, 2005 dan Fritsch, dkk., 2010). Selain itu ZIF-8 yang di-*doping* ion logam  $\text{Cu}^{2+}$  sebesar 8% aktif sebagai katalis pada reaksi sikloadisi dan kondensasi. Cu-ZIF-8 juga memiliki sisi



asam Lewis yang berperan aktif dalam reaksi katalitik. Selain memiliki sisi aktif, Cu-ZIF-8 dengan *doping* 8% memiliki luas permukaan yang besar dan ukuran pori yang teratur sehingga sisi aktifnya mudah diakses oleh reaktan (Schejn, dkk., 2014).



Gambar 4.14 Kromatogram GC Hasil Esterifikasi Pembentukan Gliserol Monooleat dengan Katalis SnZ-2,5

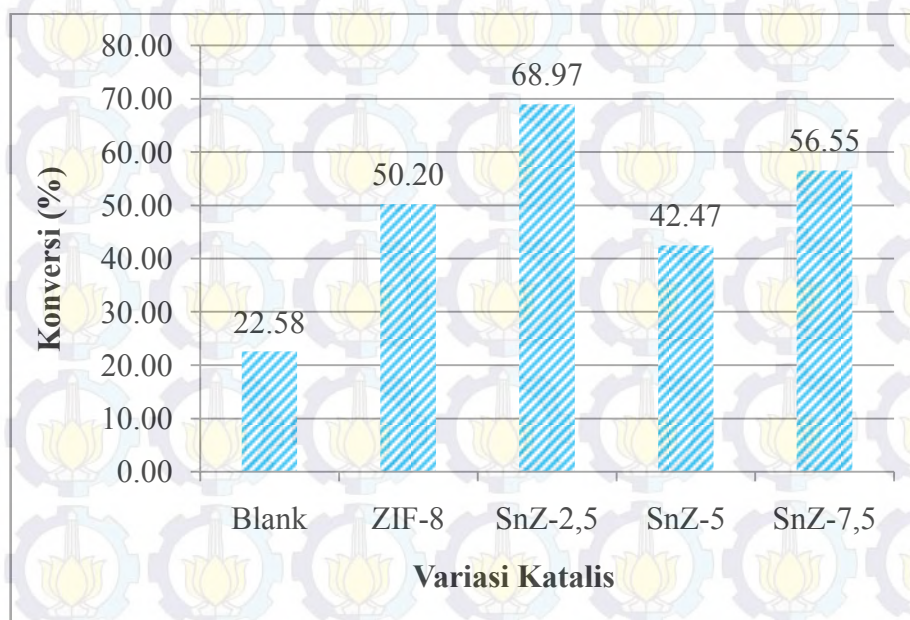
Selain keasaman, porositas padatan juga mempengaruhi aktivitas dari suatu katalis karena berpengaruh pada aksesibilitas reaktan ke sisi aktif katalis. ZIF-8 yang digunakan sebagai katalis pada reaksi esterifikasi asam oleat dengan gliserol merupakan nanopartikel yang membentuk hirarki dan memiliki pori yang teratur sehingga mempermudah akses reaktan ke sisi aktif ZIF-8 (Wee, dkk., 2013). Sesuai dengan penjelasan Wee, dkk. (2013) tersebut, kelemahan material Sn-ZIF-8 hasil sintesis ini untuk reaksi gliserol monooleat adalah ukuran partikel yang besar dan distribusi ukuran pori yang tidak teratur, sehingga reaktan asam oleat dan gliserol tidak mampu mengakses sisi aktif dari Sn-ZIF-8 secara maksimal.

#### 4.3.2 Hasil reaksi esterifikasi PFAD

Material hasil sintesis Sn-ZIF-8 juga diaplikasikan sebagai katalis heterogen untuk reaksi esterifikasi *palm fatty acid distillate* (PFAD) dengan



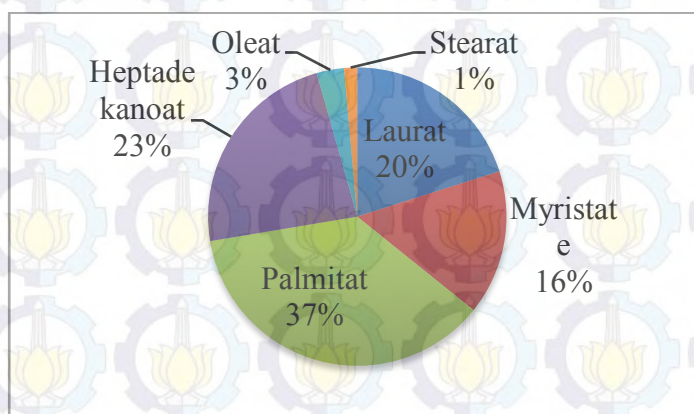
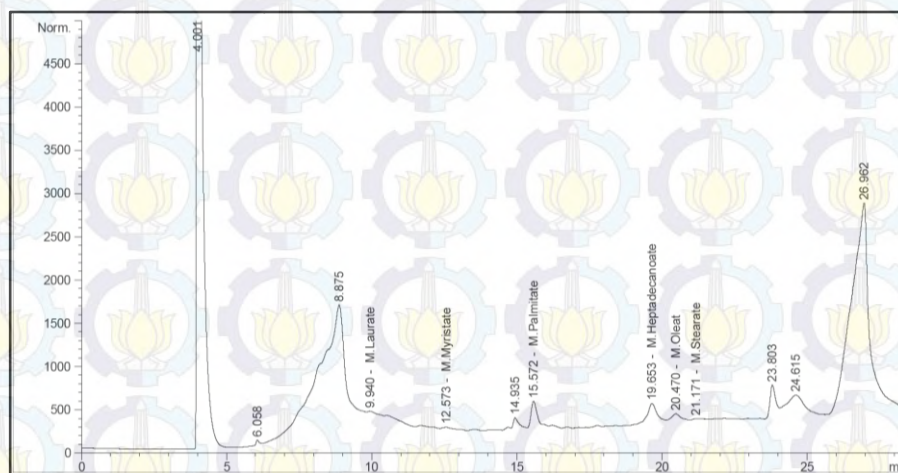
metanol. Aplikasi tersebut bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan ion  $\text{Sn}^{2+}$  terhadap kerja katalis ZIF-8 dalam mengkonversi *free fatty acid* (FFA) menjadi metil ester. Rasio minyak : metanol yang digunakan dalam reaksi esterifikasi tersebut adalah 1 : 30. Kadar FFA dianalisis untuk perhitungan konversi FFA dari hasil esterifikasi. Konversi FFA dari masing-masing katalis yang digunakan ditunjukkan pada Gambar 4.15. Konversi FFA dari reaksi esterifikasi tanpa katalis diperoleh sebesar 22,43%.



Gambar 4.15 Konversi FFA Hasil Esterifikasi PFAD

Penggunaan katalis ZIF-8 pada reaksi esterifikasi tersebut meningkatkan konversi FFA yaitu menjadi 55,94%. Sedangkan reaksi esterifikasi dengan penggunaan katalis ZIF-8 yang di-*doping* ion  $\text{Sn}^{2+}$  memberikan sedikit peningkatan terhadap konversi FFA. Penambahan ion logam  $\text{Sn}^{2+}$  sebesar 5% (SnZ-5) memberikan konversi yang paling kecil diantara material yang ditambahkan ion logam  $\text{Sn}^{2+}$ . Hal tersebut terjadi karena material SnZ-5 memiliki kristalinitas yang tinggi dan luas permukaan yang rendah, sehingga berpengaruh pada akses sisi aktif dari katalis. Besarnya konversi FFA atau aktivitas katalis sebanding dengan luas permukaan dari material. Semakin besar luas permukaan, aktivitas katalis semakin tinggi.

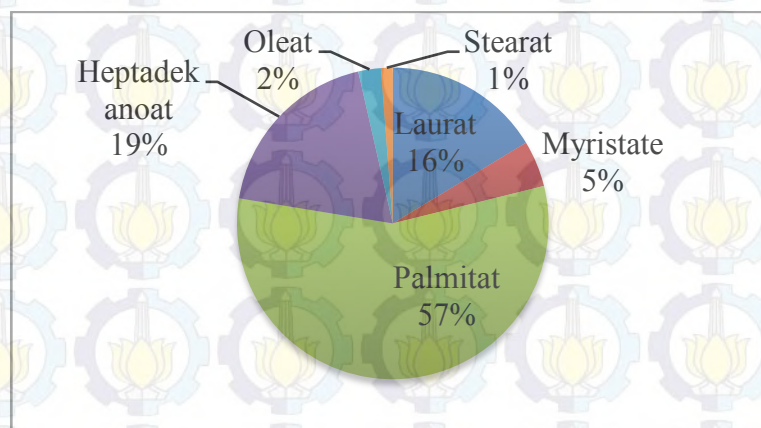




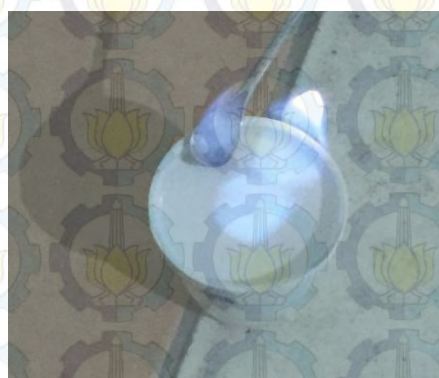
Gambar 4.16 Kromatogram (atas) dan Distribusi Metil Ester (bawah) Hasil Esterifikasi PFAD dengan Katalis ZIF-8

Kadar metil ester dari hasil reaksi ditentukan berdasarkan hasil analisis dengan GC. Dalam analisis digunakan 10 jenis metil ester sebagai standar eksternal. Standar eksternal tersebut adalah metil hexanoat, oktanoat, laurat, myristat, palmitat, heksadekanoat, oleat, linoleat, stearat, dan arakidat. Sampel yang diuji kadar metil esternya dengan GC adalah sampel yang menggunakan katalis ZIF-8 dan SnZ-2,5. Sampel dengan katalis SnZ-2,5 diambil untuk mengetahui pengaruh penambahan ion logam  $\text{Sn}^{2+}$  terhadap biodiesel yang terbentuk. Selain itu SnZ-2,5 juga dipilih karena memberikan konversi FFA yang paling tinggi dibandingkan katalis yang lainnya. Kromatogram dan distribusi metil ester ditunjukkan pada Gambar 4.16 dan 4.17. Selain itu, hasil uji nyala metil ester yang ditunjukkan pada Gambar 4.18 dapat digunakan sebagai pendukung bahwa metil ester yang dihasilkan merupakan biodiesel.





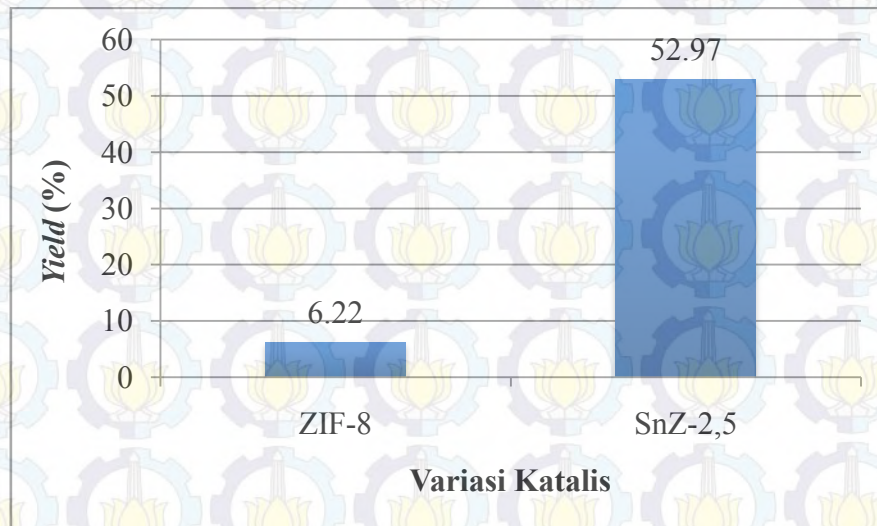
Gambar 4.17 Kromatogram (atas) dan Distribusi Metil Ester (bawah) Hasil Esterifikasi PFAD dengan Katalis SnZ-2,5



Gambar 4.18 Nyala Api Biodiesel



*Yield* dari biodiesel (Gambar 4.19) dihitung dari hasil analisis biodiesel. Berdasarkan hasil perhitungan diperoleh bahwa penambahan ion logam  $\text{Sn}^{2+}$  dapat meningkatkan *yield* biodiesel yang terbentuk.



Gambar 4.19 *Yield* Biodiesel Hasil Esterifikasi PFAD

Keterangan:  $X = \text{Sn}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$

Gambar 4.20 Mekanisme Reaksi Esterifikasi dengan Katalis Sn-ZIF-8

Reaksi esterifikasi asam karboksilat dengan metanol sangat dipengaruhi oleh keasaman katalis (Chongkhong, dkk., 2007; Cirujano, dkk., 2014). Mekanisme reaksi esterifikasi asam karboksilat dengan metanol dengan bantuan

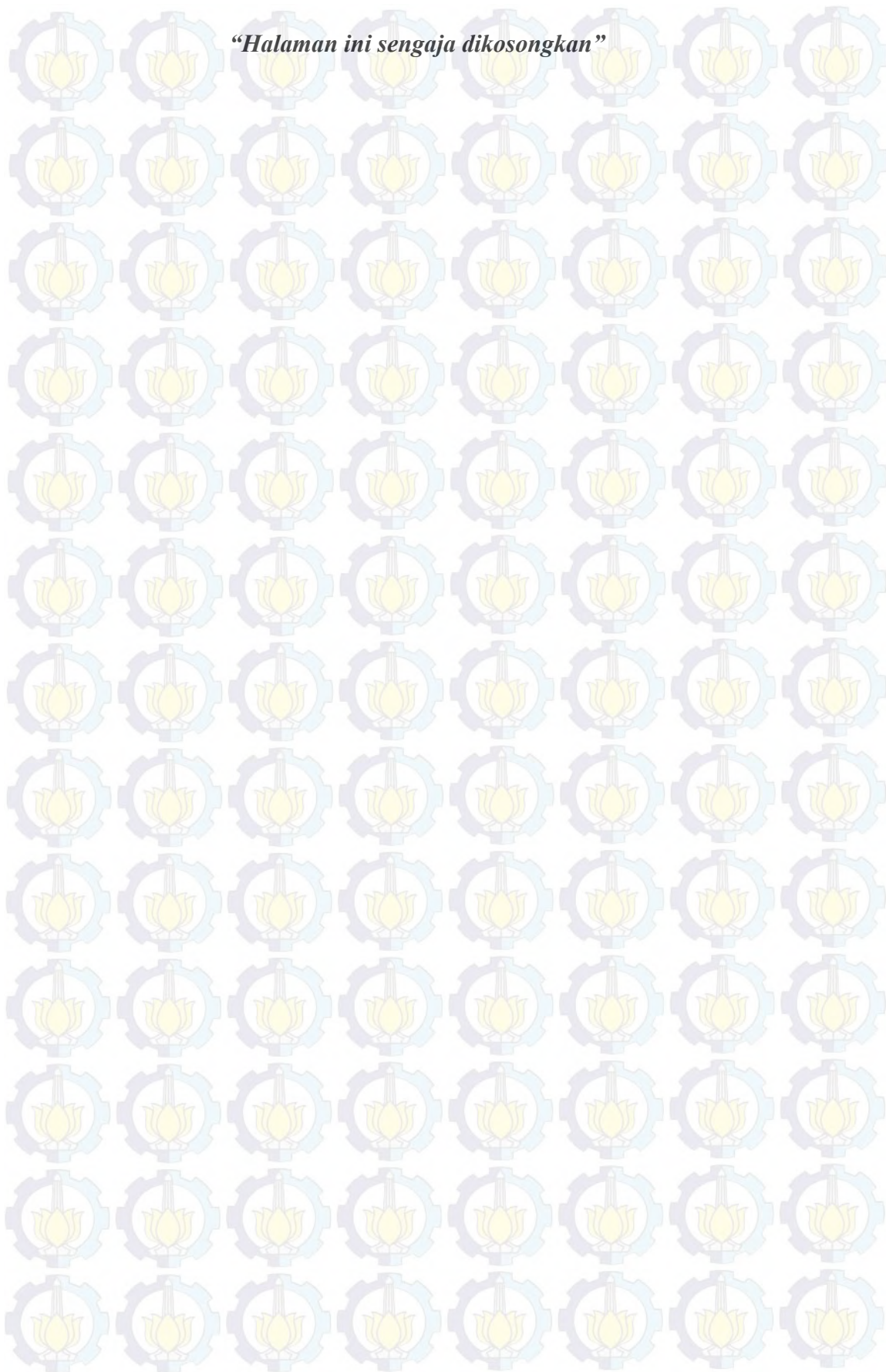


katalis Sn-ZIF-8 ditunjukkan pada Gambar 4.20. Menurut Panchenko (2014), semakin banyak sisi asam Lewis pada suatu material maka aktivitas katalitik material tersebut akan meningkat. Penambahan ion Sn pada *metal organic framework* dapat meningkatkan sisi asam Lewis dari material tersebut (Fritsch, dkk., 2010). Penambahan ion  $\text{Sn}^{2+}$  kemungkinan dapat meningkatkan jumlah sisi asam Lewis pada ZIF-8 sehingga dapat meningkatkan aktivitas katalitiknya. Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya, berdasarkan data yang dilaporkan oleh Fritsch, dkk. (2010) menunjukkan bahwa ion logam  $\text{Sn}^{2+}$  dapat meningkatkan sisi asam Lewis pada *element-organic framework* (EOF).

Berdasarkan hasil esterifikasi dapat disimpulkan bahwa penambahan ion  $\text{Sn}^{2+}$  dapat meningkatkan aktivitas katalis yaitu konversi nilai FFA menjadi metil ester. Peningkatan kinerja katalis kemungkinan juga dipengaruhi oleh sisi asam Lewis. Pada reaksi esterifikasi asam oleat dengan gliserol juga dipengaruhi oleh keasaman katalis seperti halnya pada reaksi esterifikasi PFAD. Katalis Sn-ZIF-8 tidak aktif pada reaksi esterifikasi asam oleat dengan gliserol kemungkinan disebabkan karena ukuran pori dari katalis tidak sesuai dengan ukuran molekul dari reaktan. Ketidaksesuaian antara ukuran pori katalis dengan ukuran molekul reaktan menyebabkan reaktan tidak dapat masuk atau mengakses sisi aktif dari katalis sehingga reaktan tidak dapat bereaksi membentuk metil ester.



*“Halaman ini sengaja dikosongkan”*





## BAB 5

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1 Kesimpulan

Sn-ZIF-8 dengan variasi penambahan ion logam  $\text{Sn}^{2+}$  telah berhasil disintesis dengan metode solvothermal pada suhu 120 °C selama 24 jam. Hasil karakterisasi menunjukkan kesamaan struktur dan morfologi antara Sn-ZIF-8 dengan ZIF-8. Kristalinitas maksimum didapatkan dari penambahan ion  $\text{Sn}^{2+}$  sebesar 5% (SnZ-5). Penambahan ion  $\text{Sn}^{2+}$  berlebih dapat menurunkan kristalinitas bahkan merusak struktur Sn-ZIF-8. Stabilitas termal dari Sn-ZIF-8 yang dihasilkan mencapai 600°C. Sedangkan hasil  $\text{N}_2$ -adsorpsi menunjukkan adanya variasi ukuran pori mikro dan meso pada sampel Sn-ZIF-8.

Hasil uji aktivitas katalis Sn-ZIF-8 terhadap reaksi esterifikasi asam oleat dengan gliserol tidak menunjukkan hasil positif, tetapi pada uji aktivitas katalis pada reaksi esterifikasi asam oleat menunjukkan terjadi peningkatan konversi FFA. Konversi FFA tertinggi diperoleh dari sampel SnZ-2,5 dan konversi terendah diperoleh dari sampel yang memiliki kristalinitas paling tinggi yaitu SnZ-5.

#### 5.2 Saran

Saran untuk penelitian berikutnya adalah perlu dilakukan sintesis material dengan ukuran partikel yang lebih kecil agar mempermudah kontak antara sisi aktif dengan reaktan pada reaksi katalisis, yaitu dengan cara memvariasikan pelarut yang digunakan, penambahan modulator atau penambahan surfaktan. Selain itu, juga perlu dilakukan pengamatan reaksi esterifikasi dengan katalis berpendukung ZIF-8 untuk meningkatkan luas permukaan, keteraturan pori, dan sifat keasaman katalis terhadap distribusi produk.



*“Halaman ini sengaja dikosongkan”*



## DAFTAR PUSTAKA

Adamson, (1994), *Physical Chemistry of Surface*. John Wiley & Sons, Inc., New York.

Ahrens, L. H., (1952), "The Use of Ionization Potentials", *Geochemica et Cosmochimica Acta*, Vol. 2, hal. 155-169.

Anbar, M., dan Hart, E. J., (1965), "The Reaction of Haloaliphatic Compounds with Hydrate Electrons", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 69 (1), hal. 271-274.

Banerjee, R., Phan, A., Wang, B., Knobler, C., Furukawa, H., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M., (2008), High-throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework and Application to CO<sub>2</sub> Capture", *Science*, Vol. 319, hal. 939-943.

Bao, Q., Lou, Y., Xing, T., Chen, J., (2013), "Rapid Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) in Aqueous Solution via Microwave Irradiation", *Inorganic Chemistry Communications*, Vol. 37, hal. 170-173.

Botas, J.A., Calleja, G., Sanchez, M., Orcajo, M.G., (2011), "Effect of Zn/Co Ratio in MOF-74 Type Materials Containing Exposed Metal Site on Their Hydrogen Adsorption Behaviour and on Their Band Gap Energy", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, hal. 10834-10844.

Carreon, M.A., (2012), "Metal Organic Frameworks as Catalysts in the Conversion of CO<sub>2</sub> to Cyclic Carbonates", *Indian Journal of Chemistry*, Vol. 51A, hal. 1306-1314.

Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., Lillerud, P., (2008), "A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability", *Journal of American Chemistry Society*, Vol. 130, hal 13850-13851.

Chang, R., (2005), *Chemistry*, Eighth Edition. McGraw-Hill Book Company, New York.

Choi, J. Y., Kim, J., Jhung, S. H., Kim, H. Y., Chang, J. S., Chae, H. K., (2006), "Microwave Synthesis of A Porous Metal-Organic Framework, Zinc Terephthalate MOF-5", *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 27(10), hal. 1523-1524.

Choi, J S., Son, W. J., Kim, J. dan Ahn, W. S., (2013), "Metal-Organic Framework MOF-5 Prepared by Microwave Heating: Factors to be



- Considered”, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 116, hal. 723-731.
- Chongkong, S., Tongurai, C., Chetpattananondh, P., Bunyakan, C., (2007), “Biodiesel Production by Esterification of Palm Fatty Acid Distillate”, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 31, hal. 563-568.
- Cirujano, F.G., Corma, A., dan Xamena, L., (2014), “Zirconium-containing metal organic frameworks as solid acid catalysts for the esterification of free fatty acids: Synthesis of biodiesel and other compounds of interest”, *Catalysis Today*, Vol. 257, hal. 213-220.
- Cravillon, J., Münzer, S., Lohmeier, S. J., Feldhoff, A., Huber, K. dan Wiebcke, M., (2009), “Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework”, *Chemistry Material*, Vol. 21, hal. 1410–1412.
- Dann, S.E., (2002), *Reaction and Characterization of Solid*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Ertl, G., Knozinger, H., Witkamp, J., (2008), *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Volume 8, 2<sup>nd</sup> Edt.*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Eswaramoorthi, I., Sundaramurthy, V., Liangappan, N., (2004), “Hydroisomerization of C6-C7 n-alkenes Over Pt Loaded Zirconium Containing Al-MCM-41 Molecular Sieves”, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 71, hal. 109-115.
- Ewing, G. W., (1985), *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, McGraw-Hill Book Company, New York.
- Ferey, G., (2008), “Hybrid Porous Solids: Past, Present, Future”, *Chemical Society Review*, Vol. 37, hal. 191-214.
- Fritsch, J., Rose, M., Wollmann, P., Böhlmann, W., Kaskel, S., (2010), “New Element Organic Frameworks Based on Sn, Sb, and Bi, with Permanent Porosity and High Catalytic Activity”, *Materials*, Vol. 3, hal. 2447-2462.
- Gedde, U.W., (1995), *Polymer Physics*, 1<sup>st</sup> edition, Chapman & Hall, London.



Gregg, S.J., Sing, K.S.W., (1991), *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, Inc., London.

Griffiths, P.R., Haseth, J.A., (2007), *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Grimmett, M. R., (1997), *Imidazole and Benzimidazole Synthesis*, Academic Press, Inc., London.

Jiang, H., Liu, B., Lan, Y., Kuratani, K., Akita, T., Shioyama, H., Zong, F., Xu, Q., (2011), "From Metal-Organic Framework to Nanoporous Carbon: Toward a Very High Surface Area and Hydrogen Uptake", *Journal American Chemical Society*, Vol. 133, hal. 11854-11857.

Jiang, J., (2015), *Metal-Organic Framework, Materials Modeling towards Potential Engineering Applications*, Taylor & Francis Group, Boca Raton.

Kail, B.W., Link, D.D., Morreale, B.D., (2012), "Determination of Free Fatty Acids and Triglycerides by Gas Chromatography Using Selective Esterification Reaction", *Journal of Chromatographic Science*, Vol. 00, hal.1-6.

Kotz, J., Treichel, P., Townsend, J., (2010), *Chemistry and Chemical Reactivity, Enhanced Edition*, Mary Finch, United States.

Kurniansyah, R. A., (2013), "Sintesis dan Karakterisasi ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Framework-8) dengan Metode Solvothermal dalam Pelarut DMF", *Jurnal Sains dan Seni PomITS*, Vol. 1, hal. 1-3

Lastoskie, C. M., Gubbins, K. E., Quirke, N., (1993), "Pore Size Heterogeneity and the Carbon Slit Pore", *A Density Functional Theory Model*, Langmuir, Vol. 9, hal. 2693-2702.

Latroche, M., Surble, S., Serre, C., Draznieks, C.M., Llewellyn, P.L., Lee, J.H., Chang, J.S., Jung, S.H., Ferey, G., (2006), "Hydrogen Storage in the Giant-Pore Metal-Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101", *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 45, hal. 8227-8231.

Li, W., dan Chen, Z. H., (2008), "Characterization of Partially Densified 3D C<sub>1</sub>/SiC Composites by Using Mercury Intrusion Porosimetry and Nitrogen Sorption", *Ceramics International*, Vol. 34, hal. 531-535.



- Li, K.H., Olson, D.H., Seidel, J., Emge, T.J., Gong, H.W., Zeng, H.P., Li, J., (2009), Zeolitic Imidazolate Frameworks for Kinetic Separation of Propane and Propene”, *Journal of American Chemical Society*, Vol. 131, hal. 10368-10369.
- Liu, S., Xiang, Z.H., Hu, Z., Zheng, X.P., Cao, D.P., (2011). Zeolitic Imidazolate Framework-8 as A Luminescent Material for the Sensing of Metal Ions and Small Molecules”, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, hal. 6649-6653.
- Lu, G., Hupp, J.T., (2010), “Metal-Organic Frameworks as Sensor: A ZIF-8 Based Fabry-Perot Device as A Selective Sensor for Chemical Vapors and Gases”, *Journal of American Chemical Society*, Vol. 132, hal. 7832-7833.
- Mikhail, R. S., Robens, E., (1983), *Microstructure and Thermal Analysis of Solid Surface*, John Wiley & Sons, New York.
- Miralda, C.M., Macias, E.E., Zhu, M., Ratnasamy, P., Carreon, M.A., (2011), “Zeolitic Imidazolate Framework-8 Catalyst in the Conversion of CO<sub>2</sub> to Chloropropene Carbonate”, *Journal of American Chemical Society Catalyst*, Vol. 2, hal. 180-183.
- Mokaya, R., Jones, W., (1997), “Post-Synthesis Grafting of Al onto MCM-41”, *Chemical Communication*, hal 2185-2186.
- Nadifah, L., Ediati, R., (2015), “Pengaruh Perbandingan Logam-Ligan dalam Sintesis Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) secara Solvothermal”, *Jurnal Sains dan Seni ITS*, Vol. 4, No. 1.
- Nguyen, L.T.L., LE, Ky K.K.A., Phan, Nam T.S., (2012), “A Zeolite Imidazolate Framework ZIF-8 Catalyst for Friedel-Crafts Acylation”, *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 33, hal. 688-696.
- Nimwattanakul, W., Luengnaruemitchai, A., Jitkarnka, S., (2006), “Potential of Ni supported on clinoptilolite catalysts for carbon dioxide reforming of methane”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 31, hal. 93–100.



Ordenez, M. J. C., Balkus, K. J., Ferraris, J. P., Musselman, I. H., (2010), "Molecular Sieving Realized with ZIF-8/Matrimid Mixed-Matrix Membranes", *Journal of Membrane Science*, Vol 361, hal. 28-37.

Pan, Y., Liu, Y., Zeng, G., Zhao, L., Lai, Z., (2011), "Rapid Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) Nanocrystals in an Aqueous System", *Chemical Communications*, Vol. 47, hal. 2071-2073.

Panchenko, V. N., Matrosova, M. M., Jeon, J., Jun, J. W., Timofeeva, M. N., Jhung, S. H., (2014), "Behaviour of Metal-Organic Frameworks in the Knoevenagel Condensation Reaction", *Journal of Catalysis*, Vol. 316, hal. 251-259.

Parhusip, R., Iswahyudi, Miskah, S., (2012), "Pengaruh Waktu Reaksi dan Penambahan Katalis pada Pembuatan Gliserol Monooleat dari Gliserol dan Asam Oleat", *Jurnal Teknik Kimia*, Vol. 18, No. 1, hal. 54-59.

Park, K.S., Ni, Z., Cote, A.P., Choi, J.Y., Huang, R., Urebe-Romo, F.J., Chae, H.K., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M., (2006), "Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 103, hal. 10186-10191.

Peng, M.M., Jeon, U.J., Ganesh, M., Aziz, A., Vinodh, R., Palanichamy, M., Jang, H.T., (2014), "Oxidation of Ethylbenzene Using Nickel Oxide Supported Metal Organic Framework Catalyst", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, Vol. 35, No. 11, hal. 3213-3218.

Perego, C. dan Villa, P., (1997), "Catalyst Preparation Methods", *Catalyst Today*, Vol. 34, hal. 281-305.

Phan, A., Doonan, C.J., Uribe-Romo, F.J., Knobler, C.B., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M., (2009), "Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks", *Accounts of Chemical Research*, Vol. 43, hal. 58-67.

Prasanth, K.P., Rallapalli, P., Raj, M.C., Bajaj, H.C., Jasra, R.V., (2011), "Enhanced Hydrogen Sorption in Single Walled Carbon Nanotube Incorporated MIL-101 Composite Metal-Organic Framework", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, hal. 7594-7601.



- Purba, R.D.L., Nainggolan, M., Ritonga, M.Y., (2014), "Pengaruh Rasio Pelarut Tert-Butanol terhadap Minyak dan Suhu Gliserolisis pada Pembuatan Mono dan Diasilgliserol (MDAG) Menggunakan Katalis Abu Cangkang Telur Ayam", *Jurnal Teknik Kimia USU*, Vol. 3, hal. 44-50.
- Purdue University (2014), *Radiological and Environmental Management: Scanning Electron Microscope*, Entry from [www.purdue.edu](http://www.purdue.edu)
- Rahmawati, I., dan Edianti, R., (2014), "*Optimasi Kondisi Sintesis UiO-66 dengan Metode Solvothermal*", Surabaya: Jurusan Kimia FMIPA ITS.
- Rayulu, S. S., J.S., Udhoji, S. U., Meshram, R. R., Naidu, dan Devotta, S., (2005), "Estimation of Crystallinity in Flayash-based Zeolite-A using XRD and IR Spectroscopy", *Current Science*, Vol. 89, hal. 2147-2151.
- Rowsell, J.L.C. dan Yaghi, O.M., (2004), "Metal-Organic Framework: A New Class of Porous Materials", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 73, hal. 3-14.
- Schejn, A., Aboulaich, A., Balan, L., Falk, V., Lalevee, J., Medjahdi, G., Aranda, L., Mozet, K., Schneider, R., (2014), " $\text{Cu}^{2+}$ -doped Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIF-8): Efficient and Stable Catalysts for Cycloadditions and Condensation Reactions", *Catalysis Science & Technology*, Vol. 5, hal. 1829-1839.
- Schröder, M., (2010), *Functional Metal-Organic Frameworks: Gas Storage, Separation and Catalysis*, Springer Heidelberg Dordrecht, New York.
- Shannon, R. D., (1976), "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Crys.*, Vol. A32, hal. 751-767.
- Shi, Q., Chen, Z., Song, Z., Li, J., Dong, J., (2011), "Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 by Steam-Assisted Conversion and an Investigation of Their Tribological Behaviors", *Angewandte Chemie International*, Vol. 50, hal. 672-675.
- Shi, G.M., Yang, T., Chung, T.S., (2012), Polybenzimidazol (PBI)/Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIF-8) Mixed Matrix Membranes for Pervaporation Dehydration of Alcohols", *Journal of Membrane Science*, Vol. 415-416, hal. 577-586.



Sibilia, J.P., (1996), *A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis*, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., (2005), *Spectrometric Identification of Organic Compound*, Seventh edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Singh, A.K. and Xu, Q., (2013), “Metal Organic Framework Supported Bimetallic Ni-Pt Nanoparticles as High-performance Catalysts for Hydrogen Generation from Hydrazine in Aqueous Solution”, *ChemCatChem*, Vol. 5, hal. 3000-3004.

Song, X., Oh, M., Lah, M. S., (2013), “Hybrid Bimetallic Metal-Organic Frameworks: Modulation of the Framework Stability and Ultralarge CO<sub>2</sub> Uptake Capacity”, *Journal of American Chemical Society*, Vol. 135 (19), hal. 10869-10876.

Storck, S., Bretinger, H., Maier, W. F., (1998), “Characterization of Micro- and Mesoporous Solids by Physisorption Methods and Pore-Size Analysis”, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 174, hal. 137-146.

Thomas, J. M., dan Thomas, W. J., (1997), *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Venna, S.R., dan Carreon, M.A., (2010), “Highly Permeable Zeolite Imidazolate Framework-8 Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation”, *American Chemical Society*, Vol. 132, hal. 76-78.

Wee, L.H., Lescouet, T., Fritsh., J., Bonino, F., Rose, M., Sui, Z., Garrier, E., Packet, D., Bordiga, S., Kaskel, S., Heskowitz, M., Farrusseng, D., Martens, J.A., (2013), “Synthesis of Monoglycerides by Esterification of Oleic Acid with Glycerol in Heterogeneous Catalytic Process using Tin-Organic Framework Catalyst”, *Catalyst Letters*, Vol. 143, hal. 356-363.

Wee, L.H., Lescouet, T., Ethiraj, J., Bonino, F., Vidruk, R., Garrier, E., Packet, D., Bordiga, S., Farrusseng, D., Heskowitz, M., Martens, J.A., (2013), “Hierarchical Zeolitic Imidazolate Framework-8 Catalyst for Monoglyceride Synthesis”, *ChemCatChem Communications*, Vol. 00, hal. 1-5.



- West, A. R., (1989), *Solid State Chemistry and Its Application*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Williams, R.O. dan Wang, Yi-Bo, (2012), Remington: *Essentials of Pharmaceutics*, Felton (edt), Pharmaceutical edition, Press, London.
- Xiao, B., Yuan, Q., (2009), "Nanoporous Metal Organic Framework Materials for Hydrogen Storage", *Particuology*, Vol. 7, hal. 129-140.
- Yahdi, (2009), "*Sintesis dan Karakterisasi Katalis H-Al-MCM-41 dengan Variasi Rasio Si/Al serta Aktivitasnya pada Reaksi Siklisasi Sitroneral*", Tesis, Master of Science (Kimia), Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Yakovenko, A.A., Reibenspies, J.H., Bhuvanesh, N., Zhou, H.C., (2013), "Generation and Application of Structure Envelopes for Porous Metal-Organic Frameworks", *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 46, hal. 1-8.
- Yudianto, D., Edianti, R., (2014), "Sintesis dan Karakterisasi Ni-ZIF-8", *Jurnal Sains dan Seni POMITS*, Vol. 3, No. 2.
- Zhang, Z., Zian, S., Xi, H., Wang, H., Li, Z., (2011), "Improvement of CO<sub>2</sub> on ZIF-8 Crystals Modified by Enhancing Basicity of Surface", *Chemical Engineering Sciences*, Vol. 66, hal. 4878-4888.
- Zhou, H.W.W., Yildirim, T., (2007), "Hydrogen Storage in A Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework-8", *Journal of American Chemical Society*, Vol. 129, hal. 5314-5315.
- Zhu, M., Jasinski, J.B., Carreon M.A., (2012), "Growth of Zeolitic Imidazolate Framework-8 Crystals from the Solid-Liquid Interface", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 22, hal. 7684-7686.
- Zhu, M., Srinivas, D., Bhogeswararao, S., Ratnasamy, P., Carreon, M. A., (2013), "Catalytic Activity of ZIF-8 in the Synthesis of Styrene Carbonate from CO<sub>2</sub> and Styrene Oxide", *Catalysis Communication*, Vol. 32, hal. 36-40.

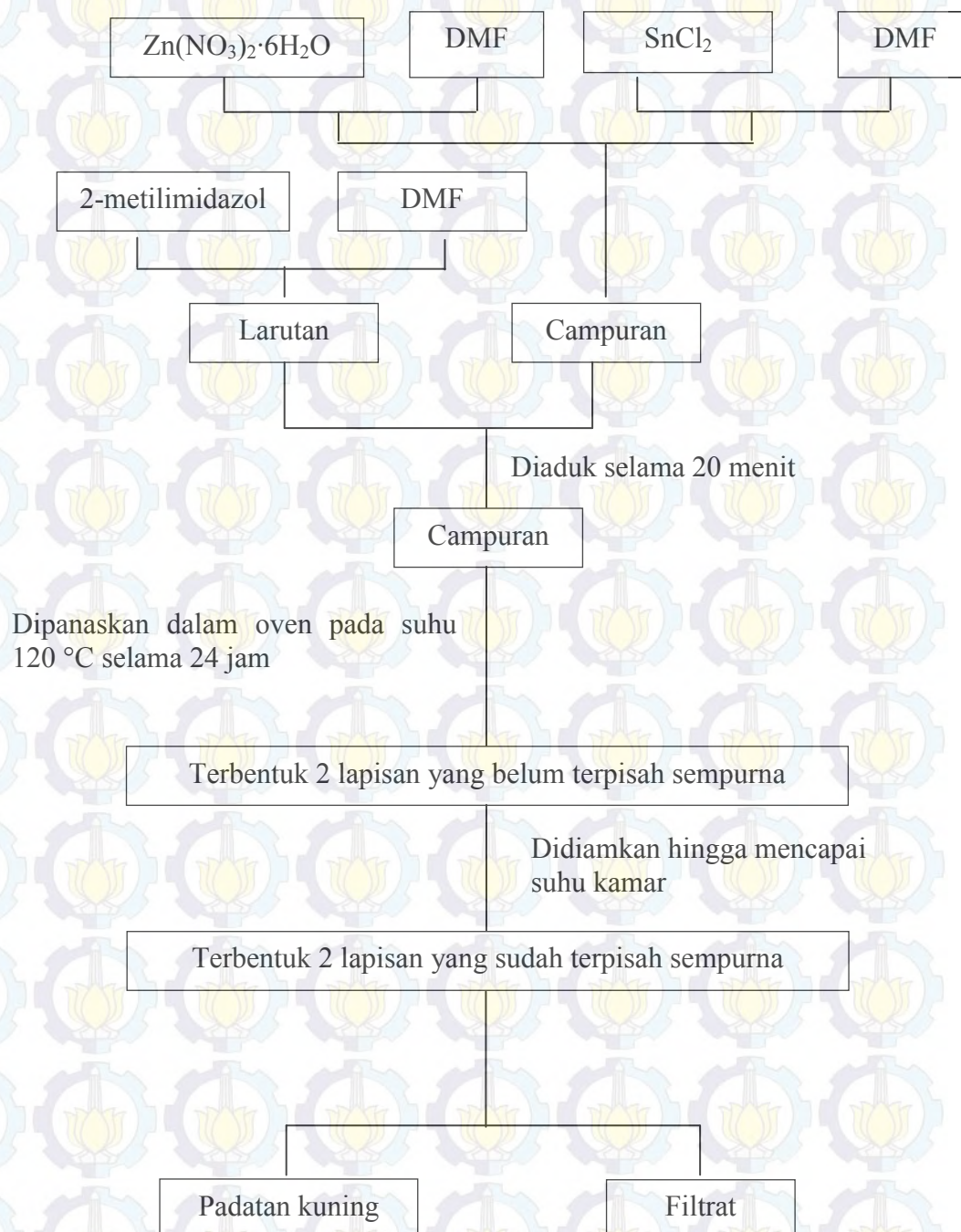


## LAMPIRAN

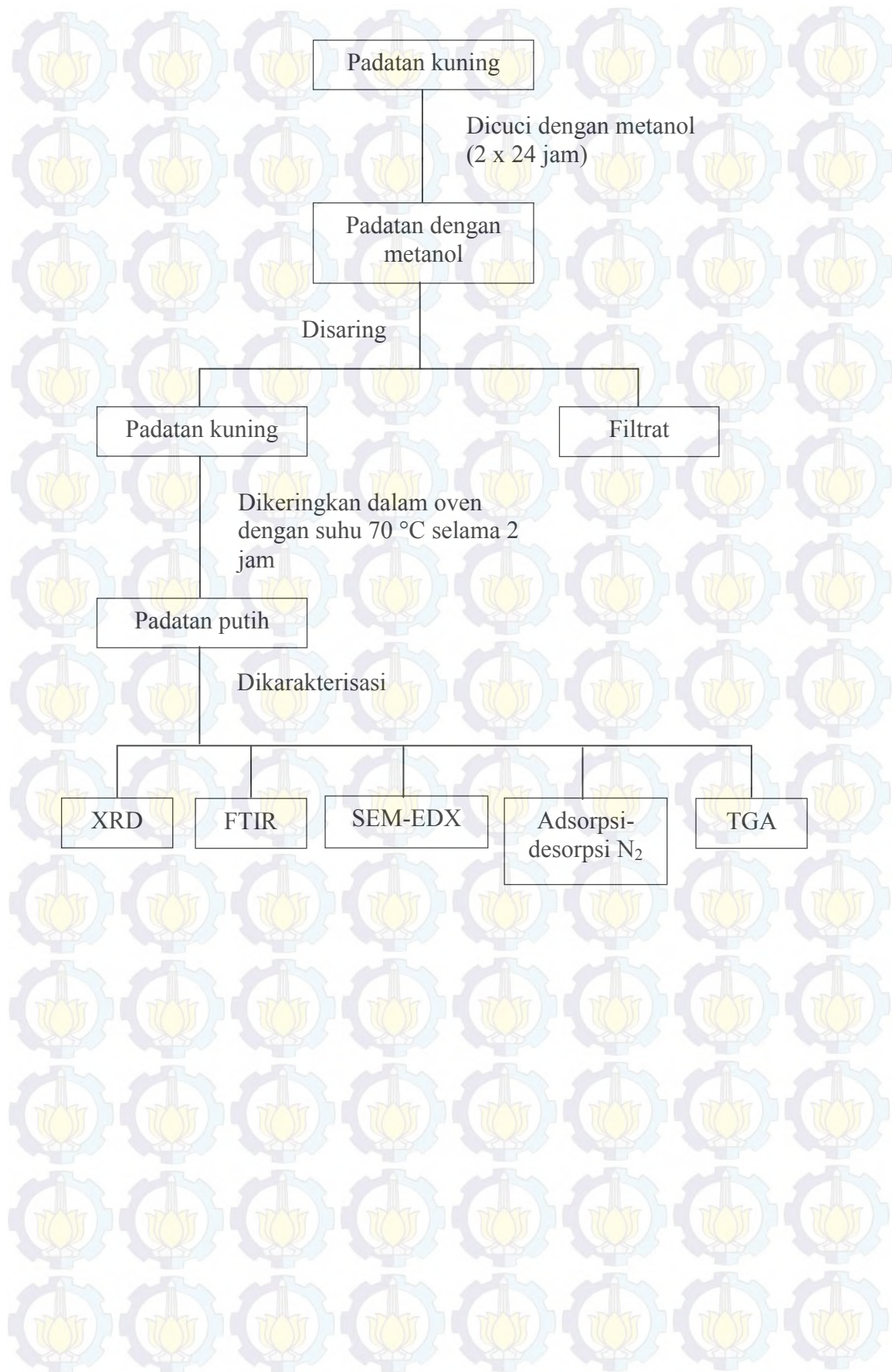
### LAMPIRAN A

#### Skema Kerja

##### 1. Sintesis Sn-ZIF-8



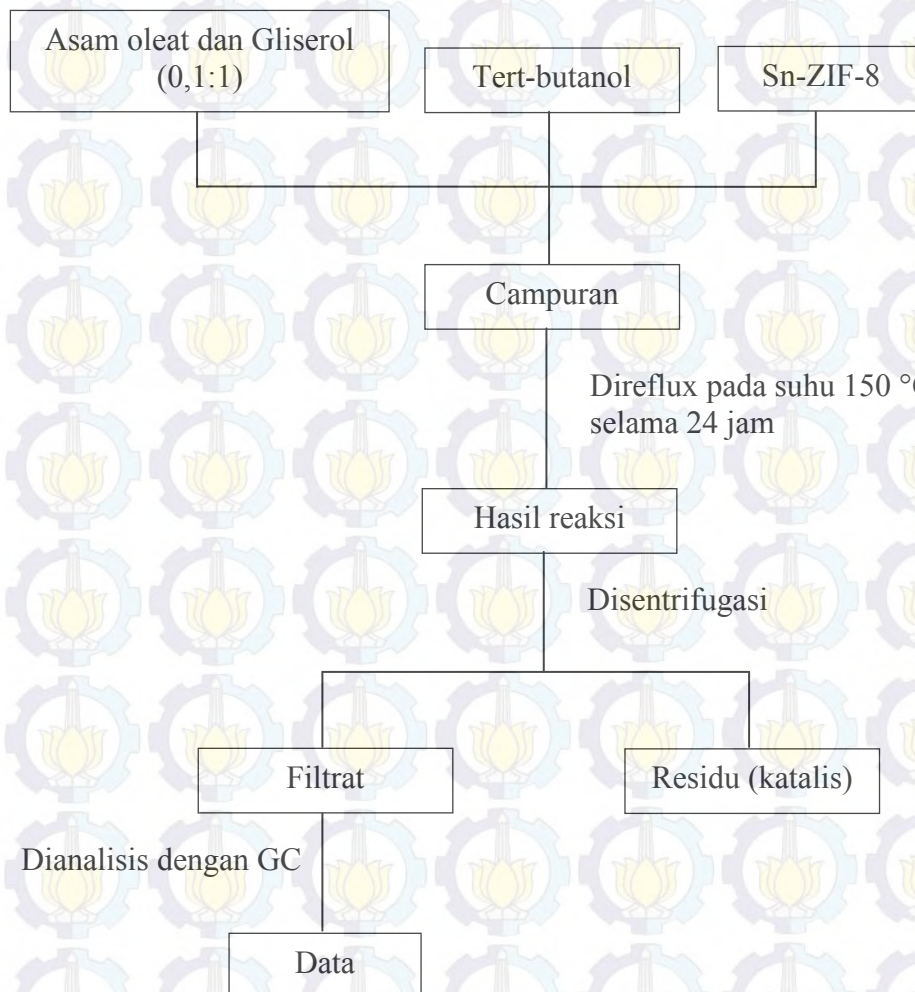




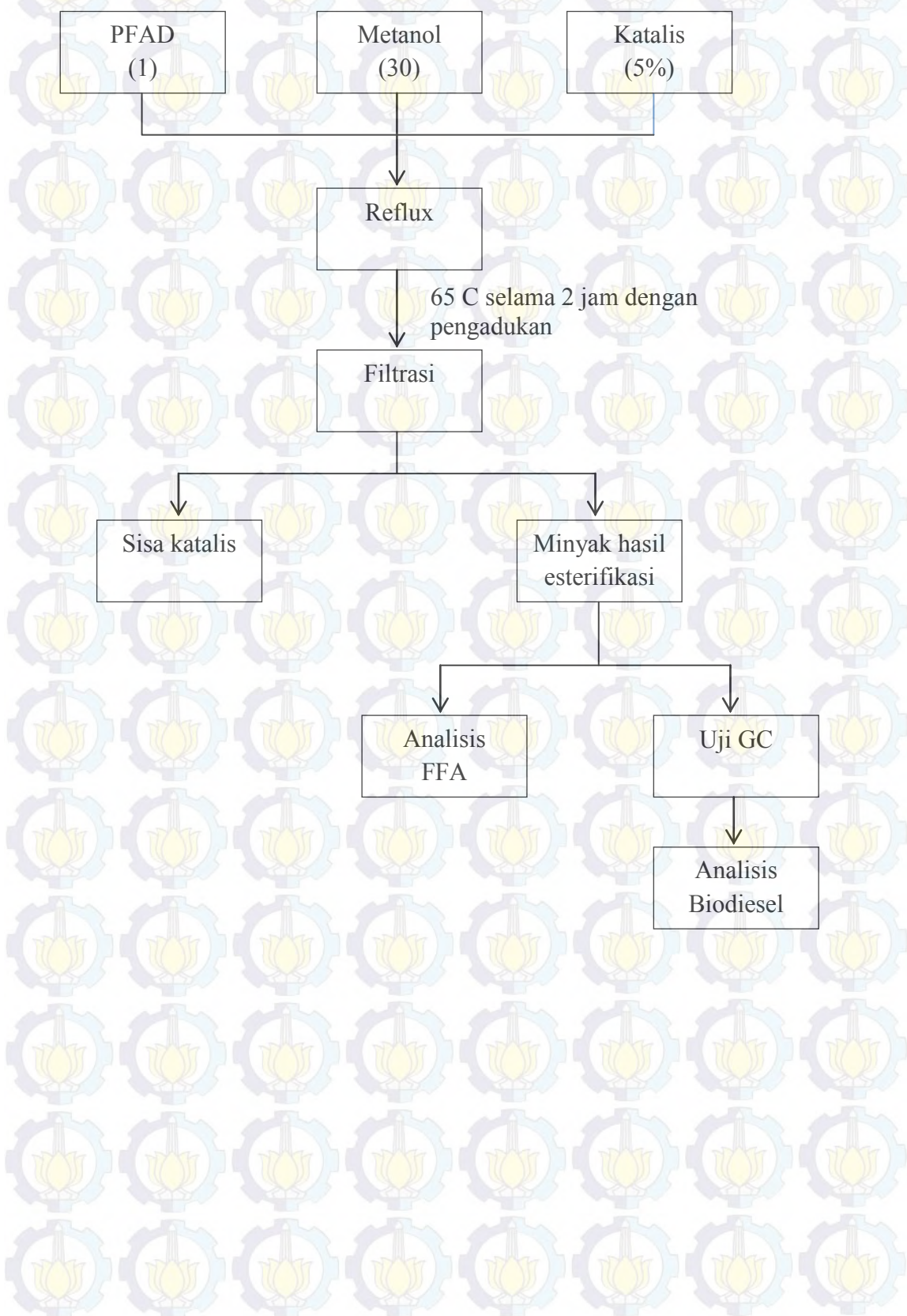


## 2. Uji Aktivitas Katalitik

### 2.1 Esterifikasi asam oleat dengan gliserol







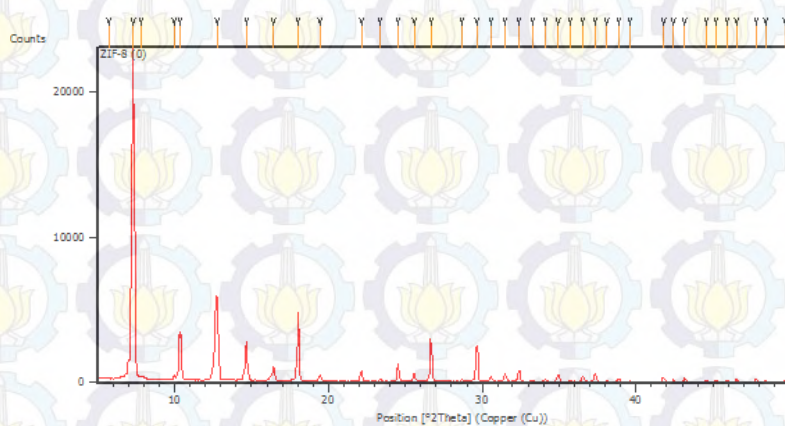


## LAMPIRAN B

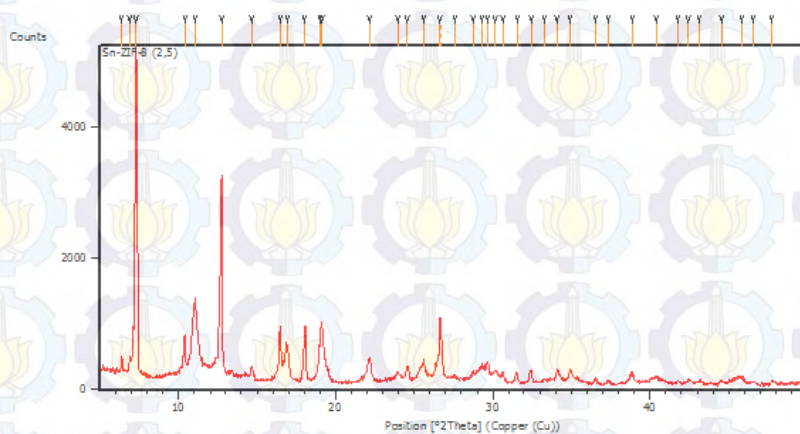
### Karakterisasi Padatan Sn-ZIF-8

1.

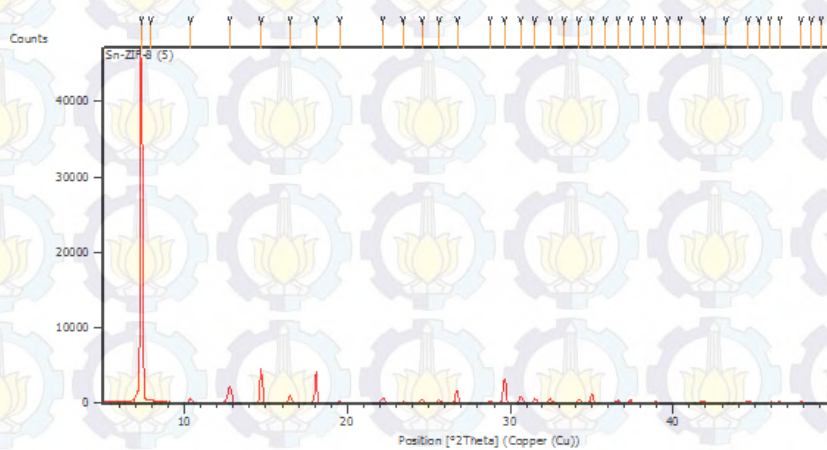
Hasil Karakterisasi XRD



Gambar B.1.1 Difraktogram ZIF-8

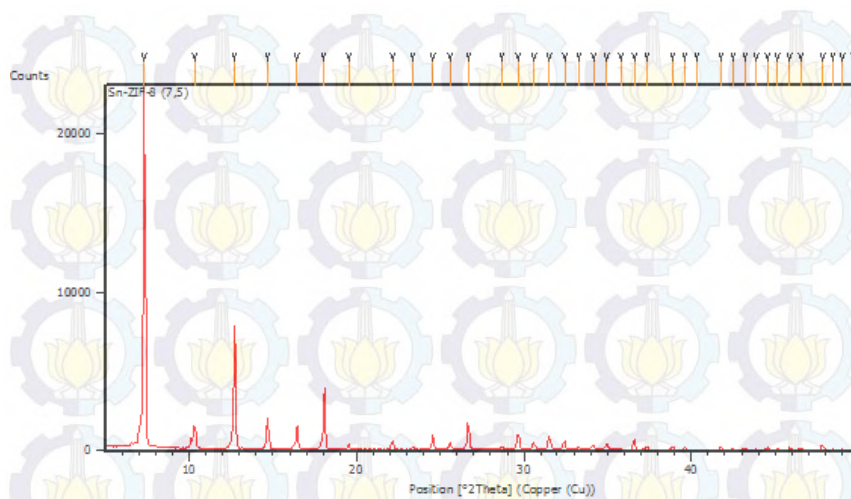


Gambar B.1.2 Difraktogram ZIF-8

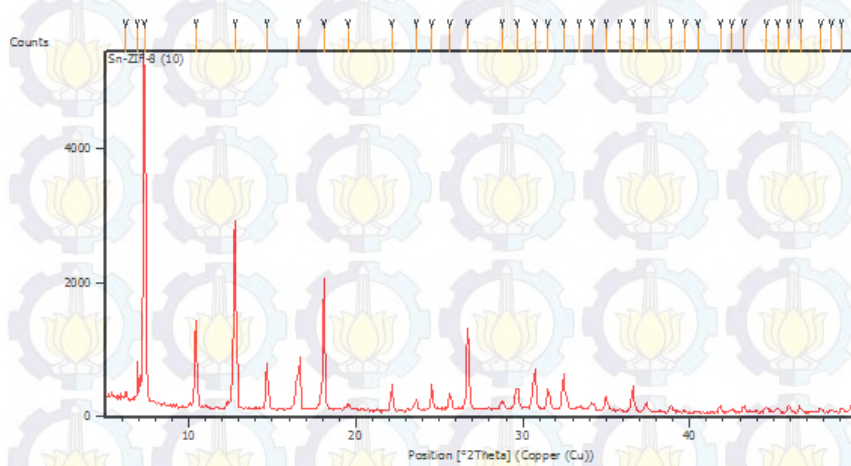


Gambar B.1.3 Difraktogram ZIF-8

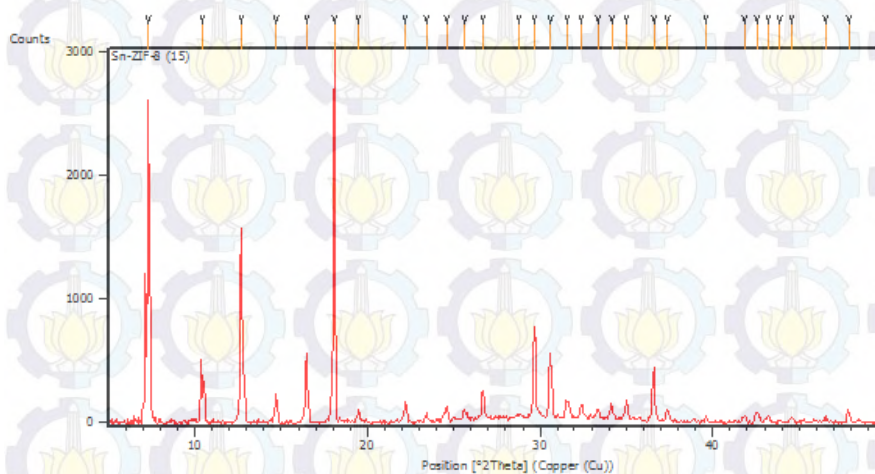




Gambar B.1.4 Difraktogram ZIF-8



Gambar B.1.5 Difraktogram ZIF-8

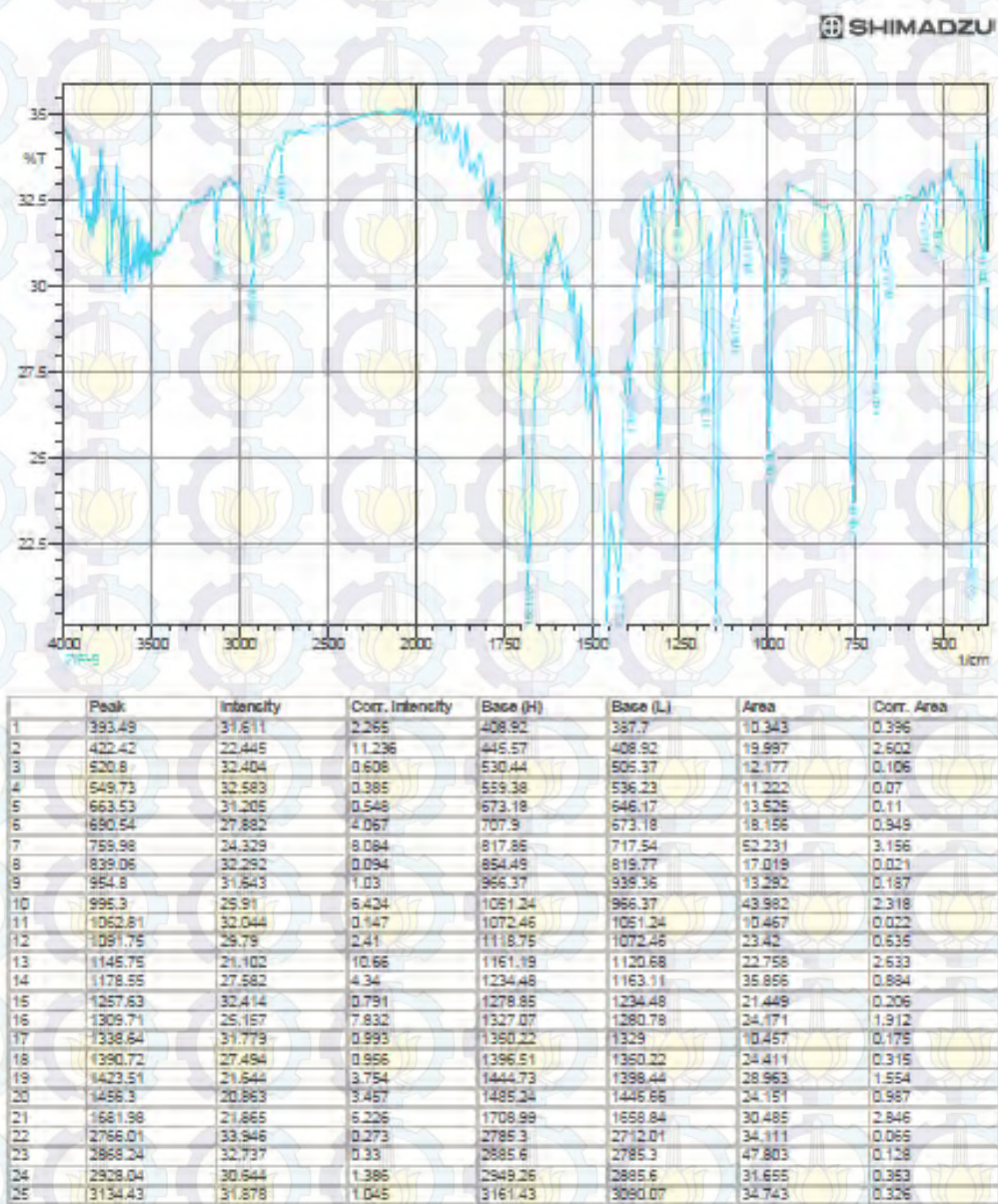


Gambar B.1.6 Difraktogram ZIF-8



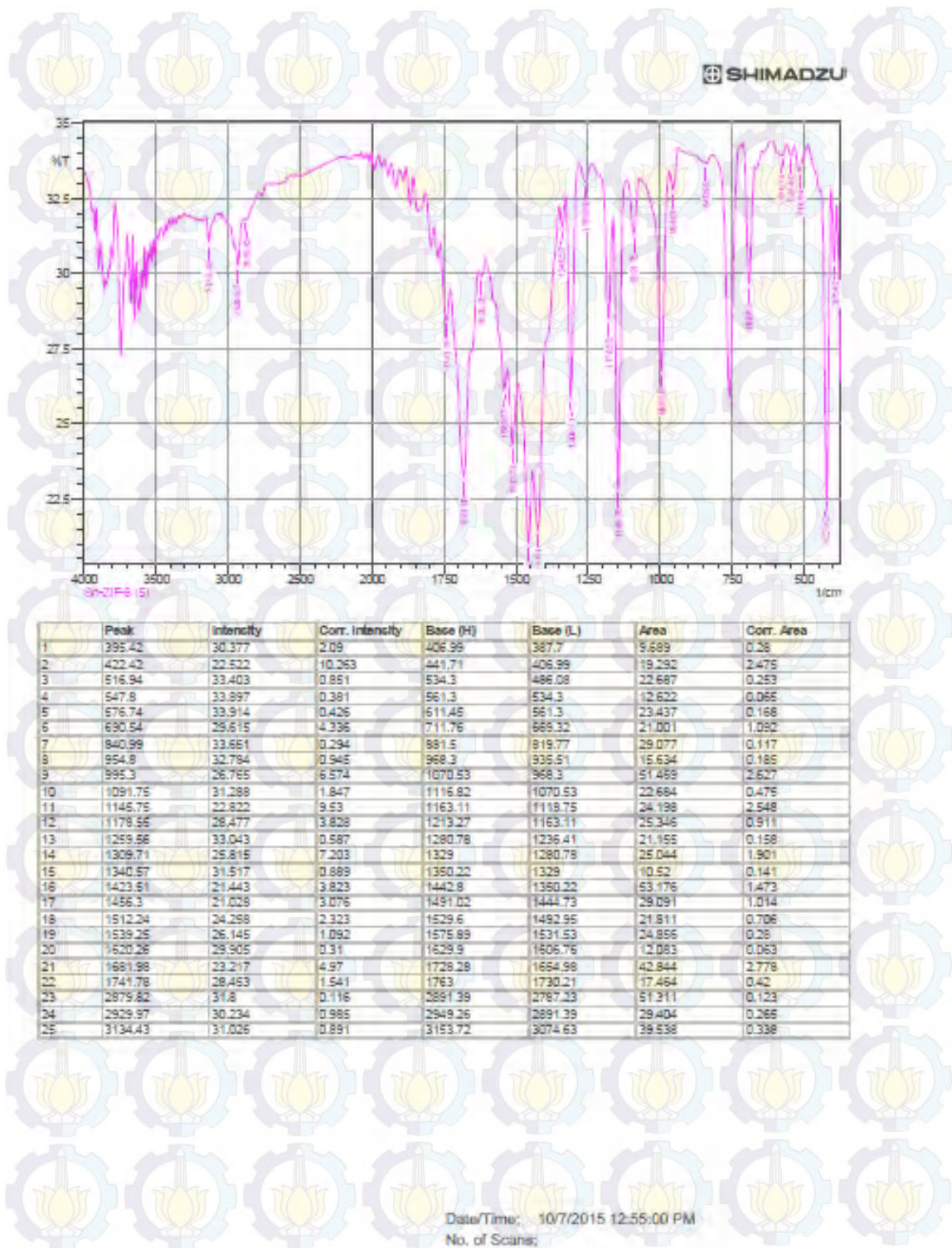
2.

## Hasil Karakterisasi FTIR



Gambar B.2.1 Spektra FTIR ZIF-8



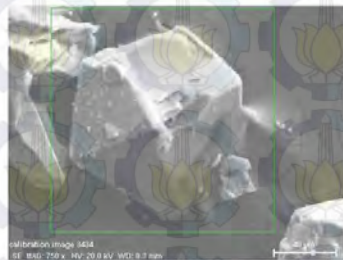


Gambar B.2.2 Spektra FTIR ZIF-8

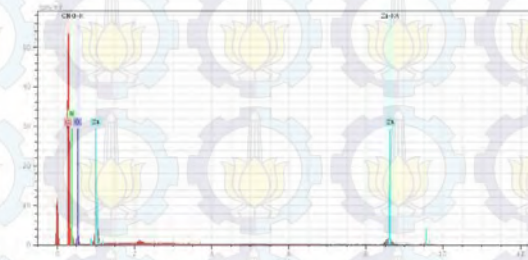


3.

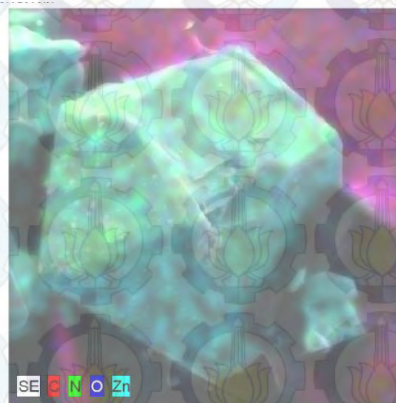
### Hasil Karakterisasi SEM-EDX



calibration image 3434 Date:10/5/2015 2:41:12  
PM Image size:512 x 384 Mag:750x HV:20.0kV



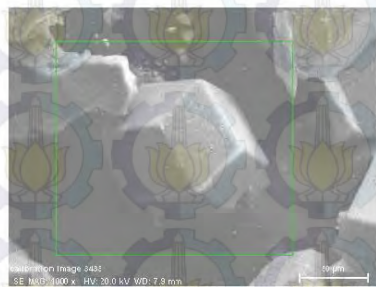
Map Date:10/5/2015 2:42:42 PM HV:20.0kV  
Puls. th.:4.53keps



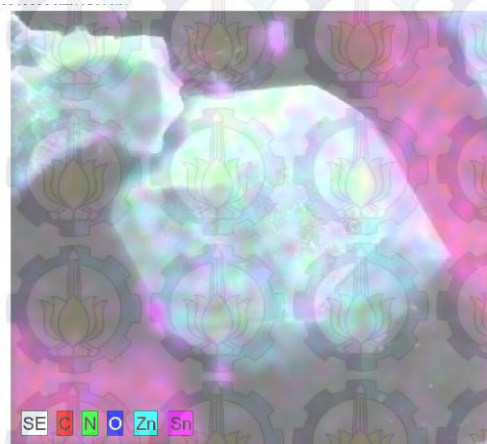
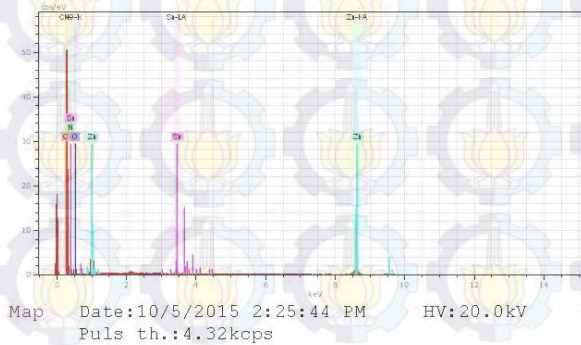
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
C	6	K-series	30.85	26.64	38.52	3.6
N	7	K-series	38.39	33.16	41.11	5.4
O	8	K-series	13.70	11.83	12.84	2.2
Zn	30	K-series	32.83	28.36	7.53	0.9
Total:			115.77	100.00	100.00	

Gambar B.3.1 Morfologi dan Mapping EDX ZIF-8





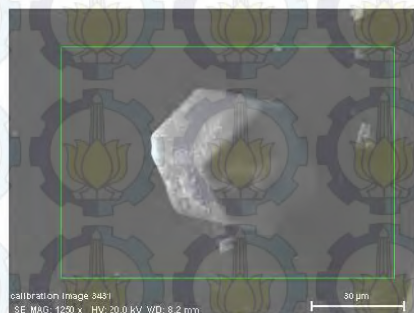
calibration image 3433 Date: 10/5/2015 2:24:08  
 PImage size: 512 x  
 384 Mag: 999.99994x HV: 20.0kV



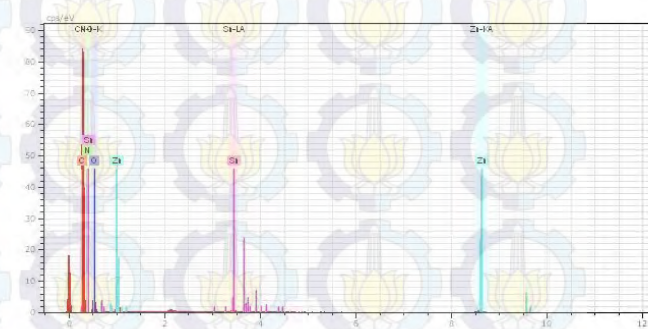
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
C	6	K-series	32.37	27.72	37.07	3.8
N	7	K-series	44.59	38.18	43.78	9.2
O	8	K-series	16.69	14.29	14.35	2.7
Zn	30	K-series	22.41	19.19	4.71	0.7
Sn	50	L-series	0.73	0.63	0.09	0.1
Total:			116.80	100.00	100.00	

Gambar B.3.2 Morfologi dan *Mapping* EDX SnZ-2,5

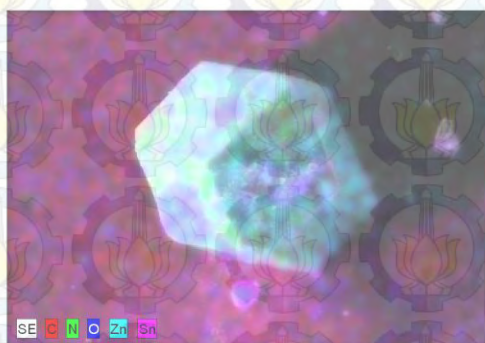




calibration image 3431 Date:10/5/2015 1:50:31  
 PMImage size:512 x  
 384Mag:1250xHV:20.0kV



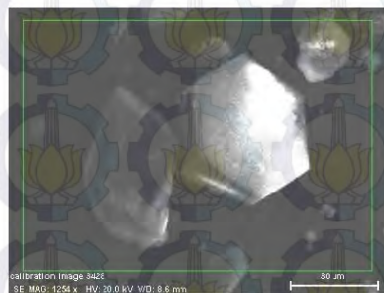
Map Date:10/5/2015 1:52:31 PM HV:20.0kV  
 Puls th.:4.51kcps



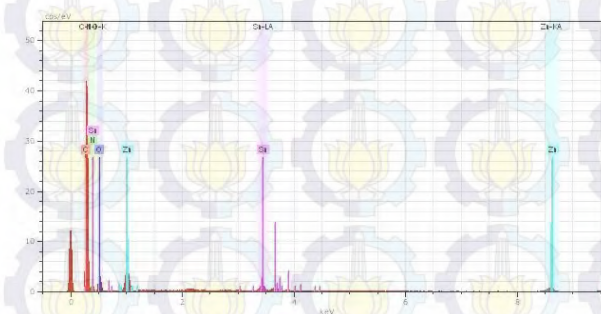
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
C	6	K-series	32.87	28.61	39.29	3.9
N	7	K-series	28.77	25.04	29.49	7.3
O	8	K-series	29.34	25.53	26.33	4.0
Zn	30	K-series	20.24	17.62	4.44	0.6
Sn	50	L-series	3.68	3.21	0.45	0.1
Total:			114.90	100.00	100.00	

Gambar B.3.3 Morfologi dan Mapping EDX SnZ-5

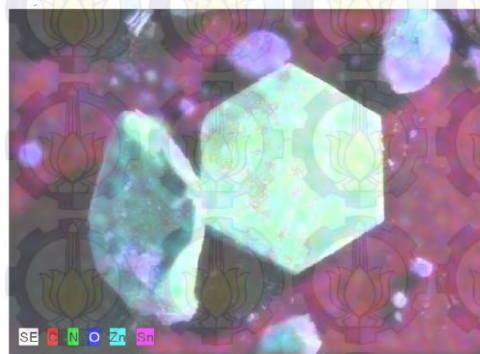




calibration image 3428Date:10/5/2015  
11:48:55 AMImage size:512 x  
384Mag:1254.09009xHV:20.0kV



Map Date:10/5/2015 11:51:16 AM HV:20.0kV  
Puls th.:3.49kcps



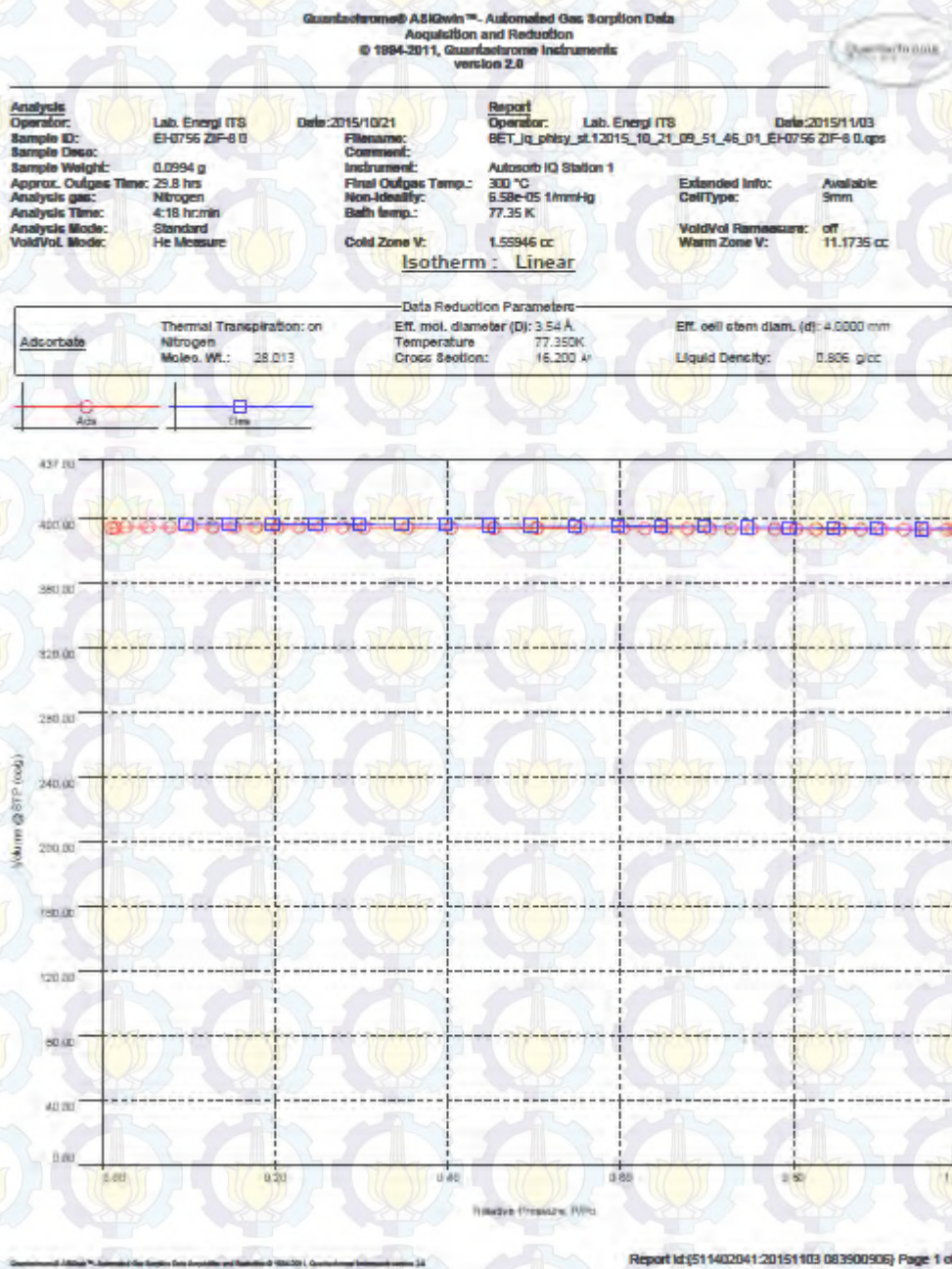
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
C	6	K-series	29.34	29.34	38.78	9.6
N	7	K-series	35.47	35.47	40.21	14.9
O	8	K-series	16.79	16.79	16.66	6.0
Zn	30	K-series	17.32	17.32	4.21	0.5
Sn	50	L-series	1.08	1.08	0.14	0.1
Total:			100.00	100.00	100.00	

Gambar B.3.4 Morfologi dan *Mapping* EDX SnZ-7,5



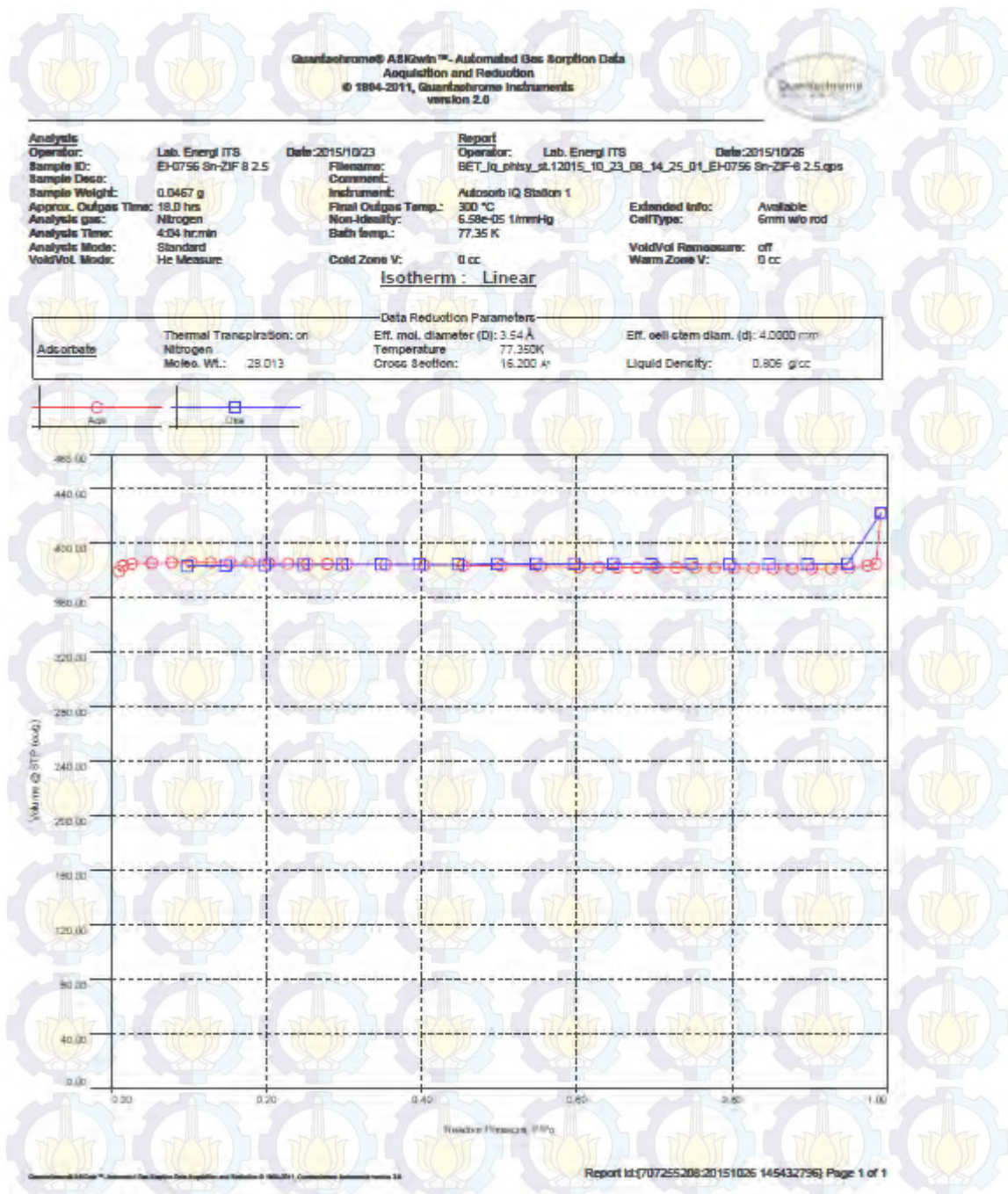
4.

## Hasil Karakterisasi N<sub>2</sub>-Adsorpsi



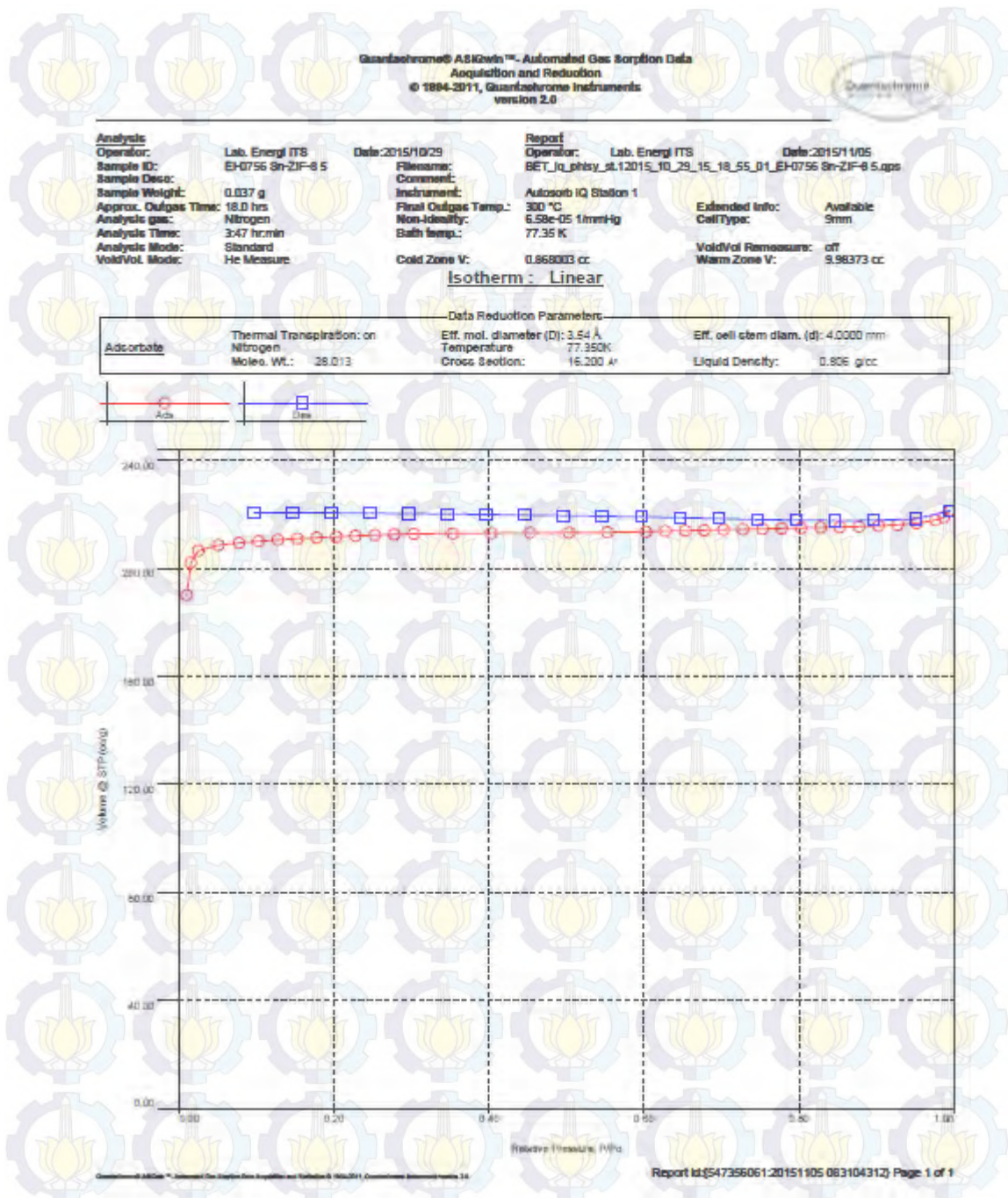
Gambar B.4.1 Kurva Isotherm ZIF-8





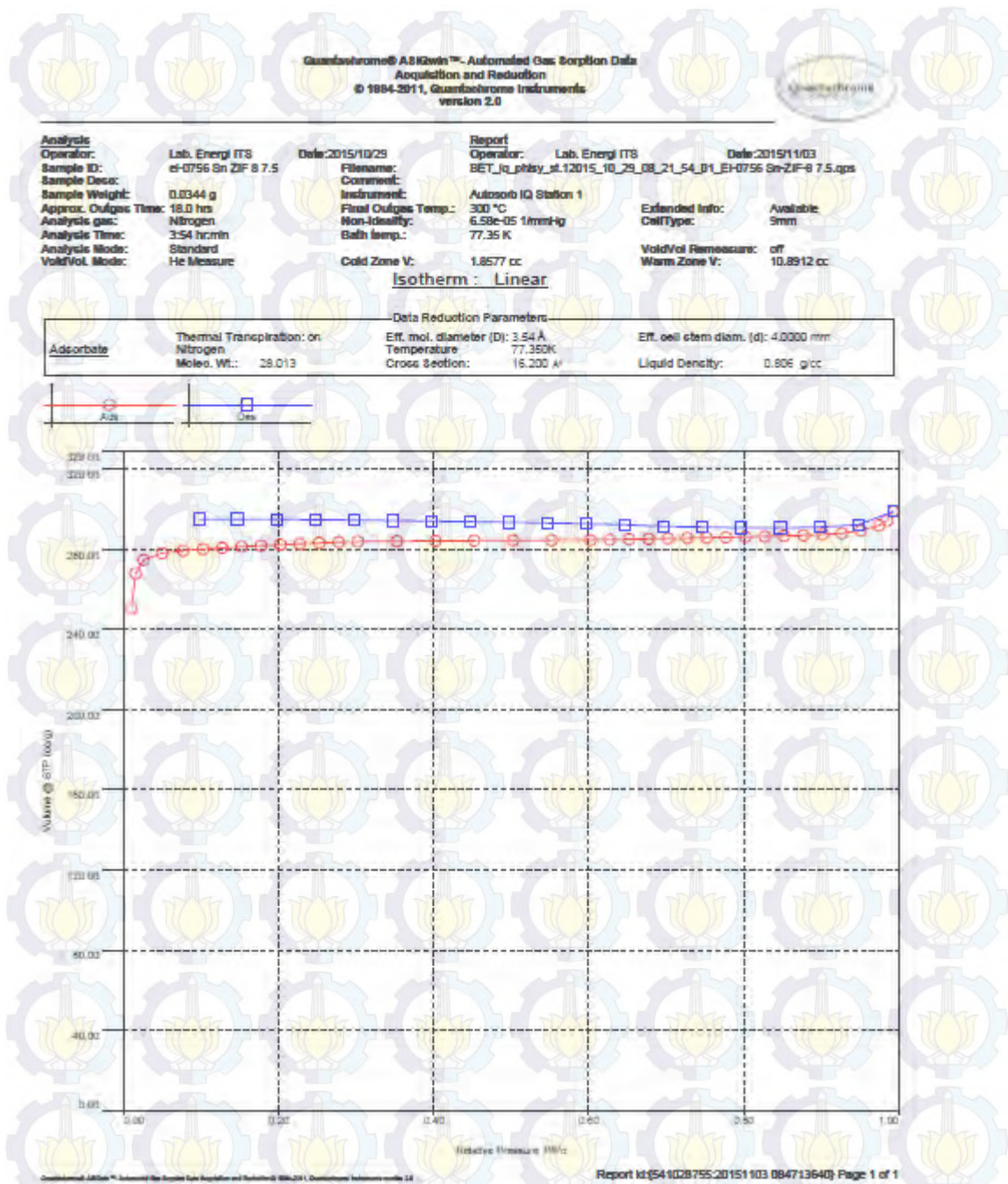
Gambar B.4.2 Kurva Isotherm SnZ-2,5





Gambar B.4.3 Kurva Isotherm SnZ-5



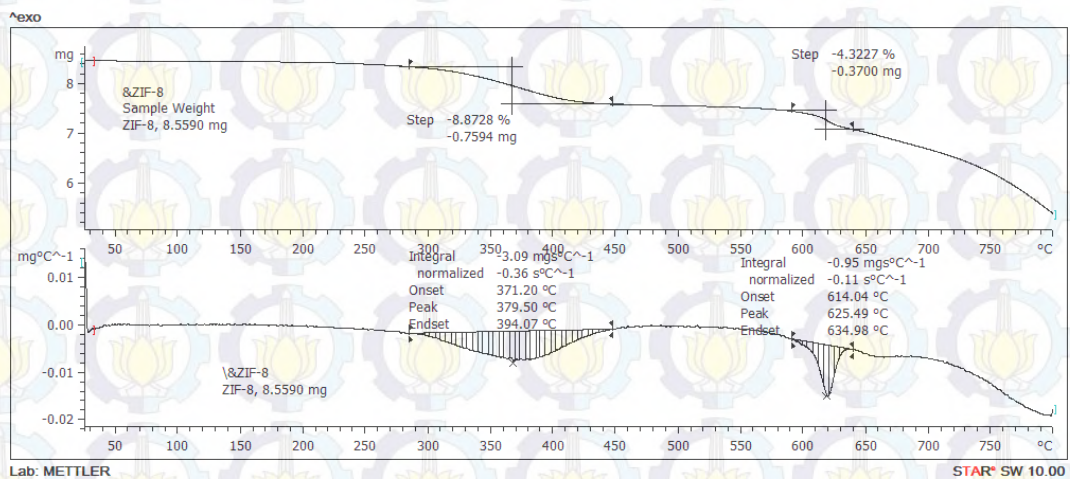


Gambar B.4.4 Kurva Isoterm SnZ-7,5

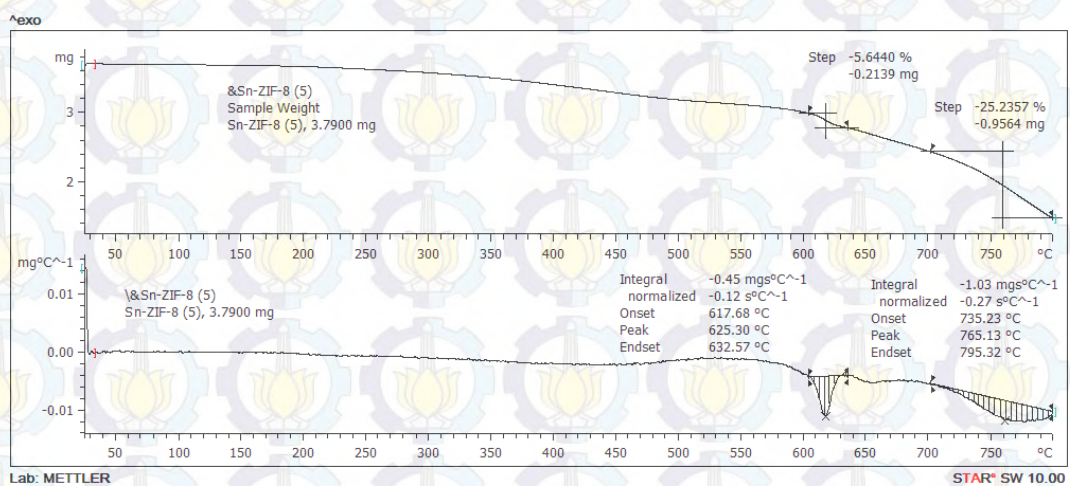


5.

## Hasil Karakterisasi TGA



Gambar B.5.1 Kurva TGA ZIF-8



Gambar B.5.2 Kurva TGA SnZ-2,5

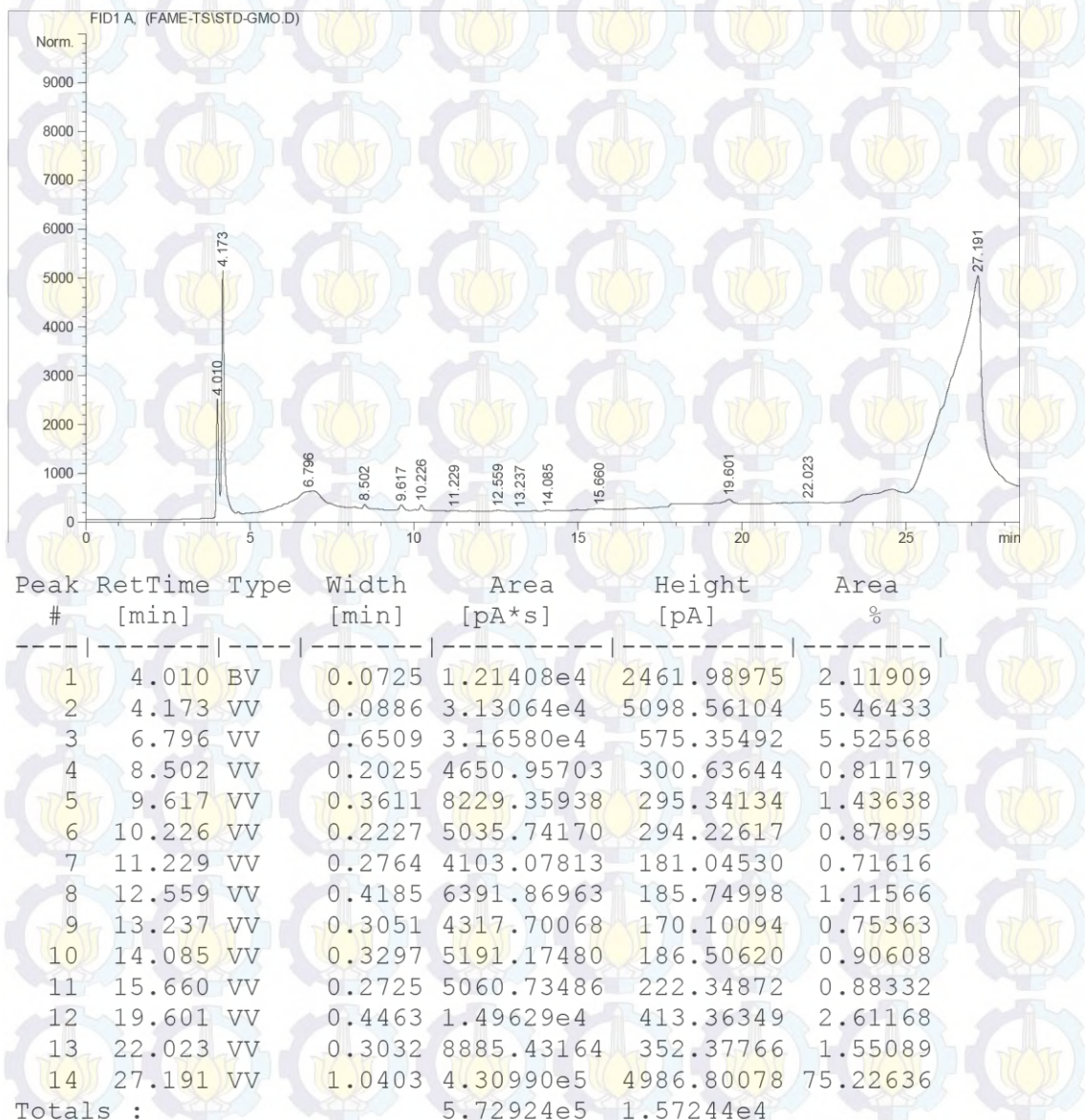


## LAMPIRAN C

### Hasil Analisis GC

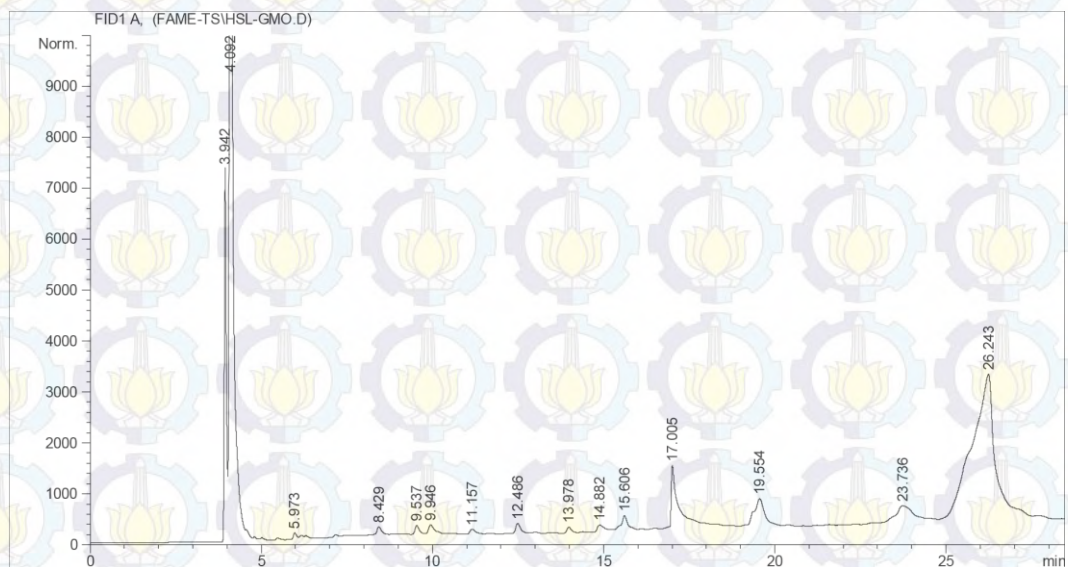
#### 1. Reaksi Esterifikasi

##### Monogliserida



Gambar C.1.1 Kromatogram GC Standar Gliserol Monooleat





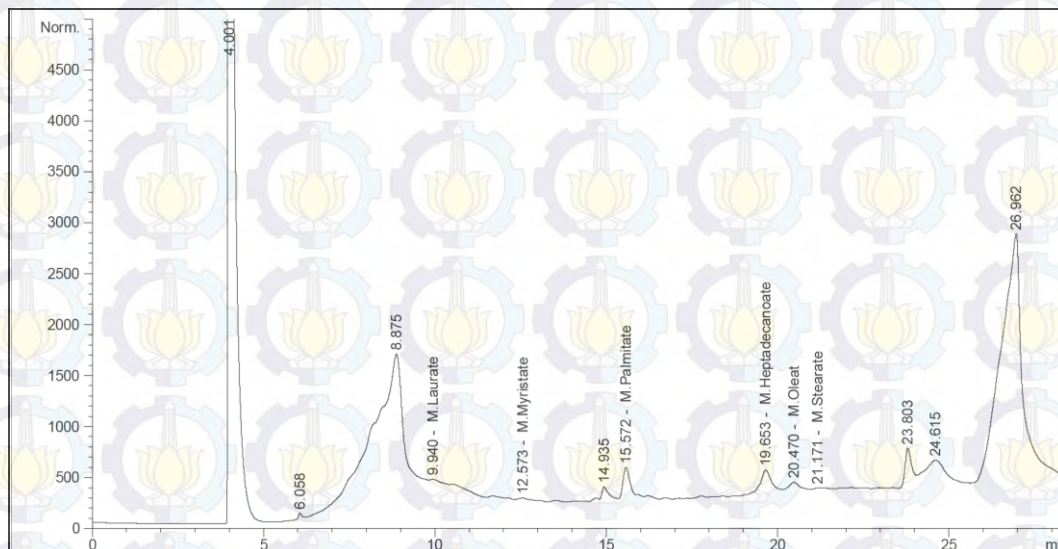
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	3.942	BV S	0.0607	2.93661e4	7337.80615	3.32874
2	4.092	VV S	0.2657	5.62717e5	3.41307e4	63.78560
3	5.973	VV T	0.1018	900.21448	133.31657	0.10204
4	8.429	VV T	0.2411	3743.64062	207.83685	0.42435
5	9.537	VV T	0.1602	2407.29321	210.78163	0.27287
6	9.946	VV T	0.2177	3208.71753	210.70912	0.36372
7	11.157	VV T	0.1898	1402.77930	106.44193	0.15901
8	12.486	VV T	0.1583	2179.73169	204.65887	0.24708
9	13.978	VV T	0.0969	593.82495	100.57019	0.06731
10	14.882	VV T	0.1984	1634.21802	124.25232	0.18524
11	15.606	VV T	0.1982	4311.19971	295.54987	0.48869
12	17.005	VV T	0.2269	2.20852e4	1257.74695	2.50343
13	19.554	VV T	0.2566	1.03746e4	558.75110	1.17600
14	23.736	VV T	0.4835	1.39585e4	339.61469	1.58224
15	26.243	VV T	0.6075	1.41424e5	2882.07178	16.03087
16	29.438	VBAS	0.4669	8.18930e4	2923.46240	9.28281
Totals :				8.82200e5	5.10243e4	

Gambar C.1.2 Kromatogram GC Hasil Esterifikasi Asam Oleat dengan Gliserol



2.

## Reaksi Esterifikasi PFAD



RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ (mg/L) ]	Grp	Name
5.091	-	-	-	-	-	M.Hexanoate
6.381	-	-	-	-	-	M.Octanoate
7.699	-	-	-	-	-	M.Nonanoate
9.940	VV +	1.09647e4	1.52740	1.67474e4	-	M.Laurate
12.573	VV +	5064.25439	1.41795	7180.83705	-	M.Myristate
15.572	VV +	7166.43164	1.28285	9193.49014	-	M.Palmitate
19.653	VV +	8191.47266	1.29788	1.06315e4	-	M.Heptadecanoate
20.470	VV +	4372.58301	3.11257e-1	1360.99612	-	M.Oleat
21.171	VV +	1371.89111	4.72259e-1	647.88759	-	M.Stearate
31.717	-	-	-	-	-	M.Arachidate
Totals :		-	-	4.57622e4	-	-

\*\*\* End of Report \*\*\*

Gambar C.2.1 Kromatogram GC Hasil Esterifikasi PFAD dengan Katalis ZIF-8





RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ (mg/L) ]	Grp	Name
5.091	-	-	-	-	-	M.Hexanoate
6.381	-	-	-	-	-	M.Octanoate
7.699	-	-	-	-	-	M.Nonanoate
10.023	VV	+	8.37917e4	1.51163	6.17329e4	M.Laurate
12.467	VV	+	1.28795e4	1.40816	1.81364e4	M.Myristate
15.694	VV	+	9.89727e4	1.24695	2.13344e5	M.Palmitate
19.771	VV	+	7.42198e4	1.29754	7.13033e4	M.Heptadecanoate
20.544	VV	+	2.77783e4	3.18095e-1	8836.15953	M.Oleat
21.754	VV	+	9565.61230	4.81637e-1	4607.15102	M.Stearate
31.717	-	-	-	-	-	M.Arachidate
Totals :				3.77960e5		

\*\*\* End of Report \*\*\*

Gambar C.2.2 Kromatogram GC Hasil Esterifikasi PFAD dengan Katalis SnZ-2,5



## LAMPIRAN D

### Perhitungan Hasil Esterifikasi PFAD

#### 1. Perhitungan FFA Awal

Sejumlah PFAD dilarutkan dalam isopropanol kemudian dititrasi dengan larutan NaOH yang telah dibakukan dengan asam oksalat,

Berat awal PFAD = 0,1314 gram

V NaOH awal = 0,7 mL

V NaOH akhir = 5,7 mL

V NaOH = 5 mL

Berat molekul (Asam Palmitat) = 256 g/mol

$$\% \text{FFA} = \frac{V \text{ NaOH} \times N \text{ NaOH} \times \text{Berat molekul asam}}{\text{Massa sampel} \times 1000} \times 100\% \quad (\text{D.1})$$

Tabel D.1 Persentase FFA Awal dan Akhir

Hasil Esterifikasi	Perlakuan	Berat sampel (g)	V NaOH (mL)	% FFA	% FFA rata-rata
PFAD awal	1	0,1314	5	97,41	97.40
	2	0,1587	6,05	97,59	
	3	0,1587	5,05	97,20	
Blank	1	0,133	4,1	75,35	75.41
	2	0,1393	4,65	75,58	
	3	0,1575	5,65	75,29	
ZIF-8	1	0,1921	2,4	48,76	48.51
	2	0,126	2,7	48,57	
	3	0,1423	2,7	48,20	
SnZ-2,5	1	0,1347	1,6	30,41	30.22
	2	0,1313	1,55	30,22	
	3	0,1619	1,9	30,04	
SnZ-5	1	0,1231	2,05	42,63	42.32
	2	0,1306	2,15	42,14	
	3	0,1335	2,2	42,19	
SnZ-7,5	1	0,1419	3,1	55,93	56.03
	2	0,1939	4,25	56,11	



	3	0,1621	3,55	56,06	
--	---	--------	------	-------	--

2.

### Perhitungan Konversi FFA

$$\% \text{ Konversi FFA} = \frac{\% \text{ FFA awal} - \% \text{ FFA akhir}}{\% \text{ FFA awal}} \times 100\%$$

(D.2)

Tabel D.2 Konversi FFA

Sampel	% FFA akhir	Konversi FFA (%)
Blank	75,41	22,58
ZIF-8	48,51	50,20
SnZ-2,5	30,22	68,97
SnZ-5	42,32	42,47
SnZ-7,5	56,03	56,55

3.

### Perhitungan Yield Biodiesel

Massa PFAD awal = 2,112 gram

Massa Jenis Biodiesel = 0,88 g/mL

$$\text{Volume biodiesel} = \frac{\text{Massa biodiesel}}{\text{massa jenis biodiesel}}$$

(D.3)

Massa biodiesel hasil GC = Konsentrasi biodiesel x volume biodiesel

$$\text{Yield} = \frac{\text{Massa Biodiesel}}{\text{Massa PFAD awal}} \times 100\%$$

(D.4)

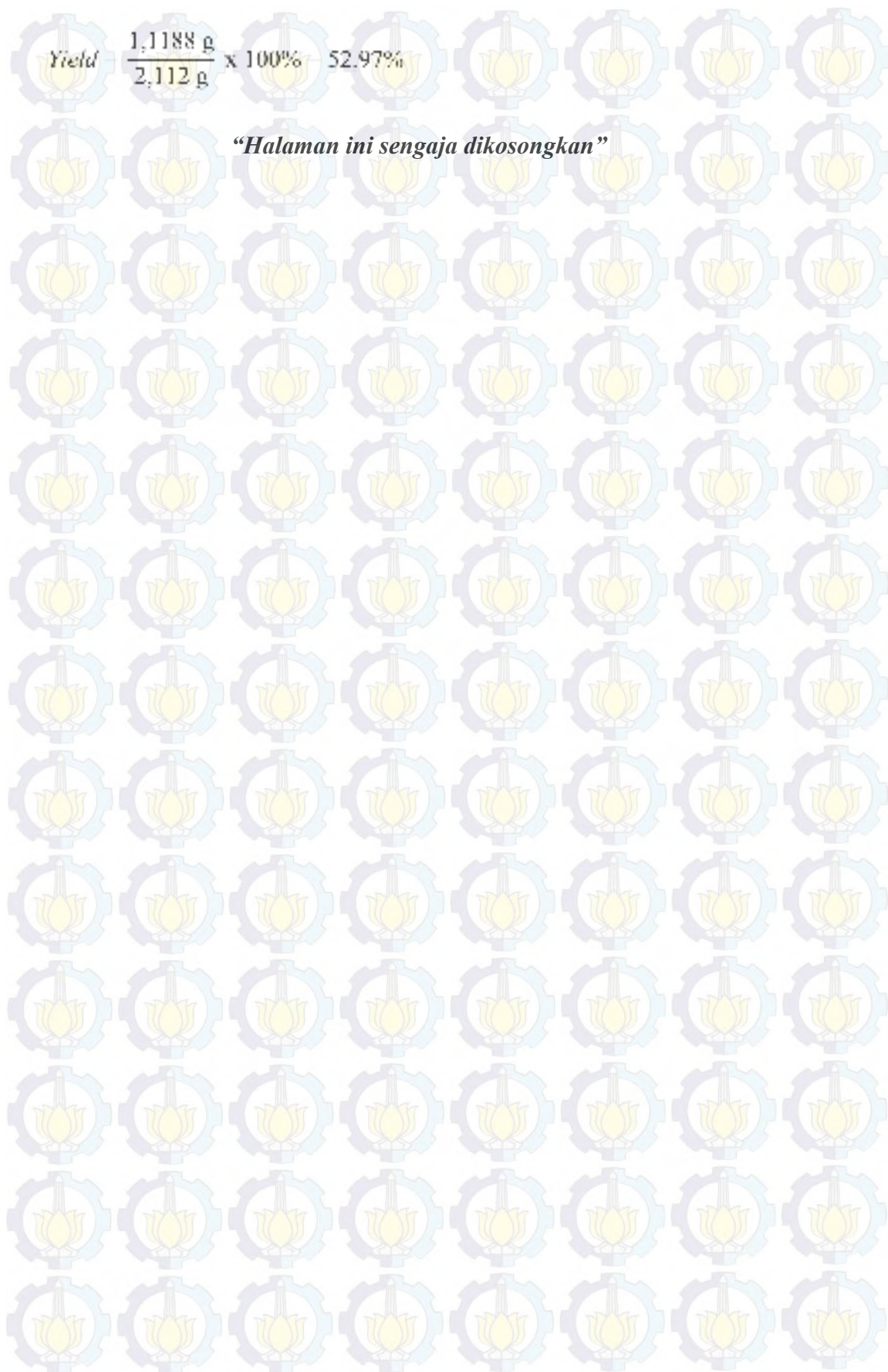
Massa biodiesel = 2,6048 gram

$$\text{Volume biodiesel} = \frac{2,6048 \text{ g}}{0,88 \text{ g/mL}} = 2,96 \text{ mL}$$

Konsentrasi biodiesel hasil GC =  $3,77960 \times 10^5$  mg/L  
= 0,37796 g/mL

Massa biodiesel hasil GC = 0,37796 g/mL x 2,96 mL  
= 1,1188 gram







## BIODATA PENULIS



**Luh Ami Yuliantika** dilahirkan di Keliki pada tanggal 17 Juli 1991 sebagai anak pertama dari tiga bersaudara. Pendidikan pertama ditempuh pada jenjang Taman Kanak-Kanak di TK Sasana Kumara, Tegallalang, Gianyar tahun 1995-1997. Kemudian dilanjutkan pendidikan dasar di SD No. 2 Keliki, Tegallalang, Gianyar tahun 1997-2003. Dilanjutkan dengan pendidikan menengah pertama ditempuh di SMP N 1 Tegallalang, Gianyar tahun 2003-2006. Dilanjutkan dengan pendidikan menengah atas di SMA N 1 Tegallalang, Gianyar tahun 2006-2009. Pada tahun 2009 penulis diterima di Universitas Pendidikan Ganesha, Singaraja di Jurusan Pendidikan Kimia Fakultas MIPA dan lulus pada tahun 2013.

Penulis melanjutkan pendidikan di Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) pada semester genap bulan Februari 2013 dan tercatat sebagai mahasiswa pascasarjana Kimia dengan NRP. 1413 201 206. Penulis mengambil bidang minat Kimia Anorganik di bawah bimbingan Dra. Ratna Ediaty, M.S., Ph.D., ([ratna.ediaty@gmail.com](mailto:ratna.ediaty@gmail.com)) dan berhasil menyelesaikan tesis ini. Penulis telah mengikuti Seminar Internasional yang dilaksanakan di Universitas Negeri Surabaya dengan judul *"Synthesis and Characterization of Sn-ZIF-8 by Solvothermal Method"*. Penulis dapat dihubungi melalui [amiyuliantika@yahoo.com](mailto:amiyuliantika@yahoo.com).